JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND UND A. WINDAUS

UNIVERSITY OF IOWA

12-19

BAND 470.

MIT 3 FIGUREN IM TEXT.

1929

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

STATE UNIVERSITY
OF IOWA
LIBRARY

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1929.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

540.5
L71
v.470-472

Inhalt des 470. Bandes.

Seite

K. Fries und E. Hemmecke, Zur Kenntnis des Thionaphtens 1

K. Fries und A. Küster, Über o-Chinamine der Naphtalinreihe und ihre Umwandlung in Homologe der Naphtyl-2-essigsäure 20

Max Bergmann und Wilhelm Breuers, Über 2-Desoxy-cellobiose (Cellodesose) und Derivate der 2,3-Bisdesoxy-cellobiose. (11. Mitteilung über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten.) Mit 1 Figur im Text 38

Max Bergmann und Wilhelm Breuers, Über neue Reduktionsprodukte der Zucker. (12. Mitteilung über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten) 51

Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. III. Mitteilung: Synthese von Terpenen, Camphern, hydroaromatischen und heterocyclischen Systemen. Mitbearbeitet von den Herren Wolgang Lübbert, Erich Naujoks, Franz Querberitz, Karl Röhl, Harro Segeberg. 62

Th. Lieser, Die Konstitution des Cellulose-xanthogenates. II. Mitteilung 104

F. Oberhauser und J. Schormüller, Über das aktive Molekül der Oxalsäure. Mit 1 Figur im Text 111

Gust. Komppa, Studien in der Fenchenreihe. I. Über die Ozonisation und Konstitution der Fenchene. Von Gust. Komppa u. R. H. Roschier 129

Wilhelm Nagajosi Nagai† und Seïzo Kanao, Über die Synthese der isomeren Ephedrine und ihrer Homologen . . 159

Richard Kuhn und Paul Goldfinger, Optisch aktive Heterocyclen und optisch aktive Azofarbstoffe der Dinaphtylreihe. Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen. VIII . . . 183

Heinrich Wieland und Hellmut Kloss, Über einige neue Abkömmlinge des Triphenylmethans 201

Heizaburo Kondo und Eiji Ochiai, Über die Konstitution des Sinomenins 224

W. Manchot und G. Lehmann, Zur chemischen Charakterisierung der Schwefel-Stickoxydverbindungen des einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels 255

306986

Digitized by Google

Seite

W. Manchot, Die Konstitution der Schwefel–Stickoxydverbindungen des einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels . . . 261

W. Manchot und H. Gall, Über eine Methylalkoholverbindung des Eisennitrosyls 271

W. Manchot und E. Enk, Über Eisen-tetra-nitrosyl. Mit 1 Figur im Text 275

K. v. Auwers und E. Cauer, Über Δ^1- und Δ^2-Pyrazoline . . 284

Alphabetisches Autorenregister.

Alder, K., siehe O. Diels.

Auwers, K. v., und E. Cauer 284.

Bergmann, M., und W. Breuers 38, 51.

Breuers, W. siehe M. Bergmann.

Cauer, E., siehe K. v. Auwers.

Diels, O., und K. Alder 62.

Enk, E., siehe W. Manchot.

Fries, K., und E. Hemmecke 1.

Fries, K., und A. Küster 20.

Gall, H., siehe W. Manchot.

Goldfinger, P., siehe R. Kuhn.

Hemmecke, E., siehe K. Fries.

Kanao, S., siehe W. N. Nagai.

Kloss, H., siehe H. Wieland.

Komppa, G., und R. H. Roschier 129.

Kondo, H., und E. Ochiai 224.

Kuhn, R., und P. Goldfinger 183.

Küster, A., siehe K. Fries.

Lehmann, G., siehe W. Manchot.

Lieser, Th. 104.

Manchot, W. 261.

Manchot, W., und E. Enk 275.

Manchot, W., und H. Gall 271.

Manchot, W., und G. Lehmann 255.

Nagai †, W. N., und S. Kanao 159.

Oberhauser, F., und J. Schormüller 111.

Ochiai, E., siehe H. Kondo.

Roschier, R. H., siehe G. Komppa.

Schormüller, J., siehe F. Oberhauser.

Wieland, H., und H. Kloss 201.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

470. Band

[Mitteilungen aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 2. März 1929.)

Zur Kenntnis des Thionaphtens;

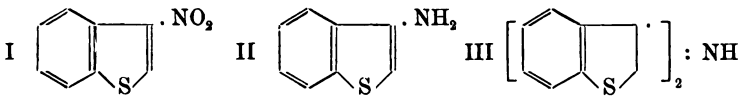
von *K. Fries* und *E. Hemmecke.*

Den Anlaß zu dieser Arbeit gaben Untersuchungen über den Vergleich des Thionaphtens mit dem Naphtalin. Hierfür benötigten wir das *Amino-5-thionaphten* und erhielten es durch eine Synthese[1]), die aber so umständlich ist, daß wir nach einem einfacheren Darstellungsverfahren Umschau hielten. Es lag nahe, den Versuch zu machen, durch Nitrierung des Thionaphtens und darauffolgende Reduktion das gewünschte Ziel zu erreichen. Dabei fanden wir aber, daß die Nitrierung im Heterocyclus erfolgt. Je nach den Bedingungen erhält man ein bei 81° oder ein bei 161° schmelzendes Nitrierungsprodukt. Das erste ist zweifellos identisch mit einer von Komppa[2]) beschriebenen Mononitroverbindung, deren Schmelzpunkt er bei 77° fand. Die Stellung der Nitrogruppe in diesem Nitrierungsprodukt hat er nicht ermittelt. Wir stellten fest, daß in ihm das *Nitro-3-thionaphten* (I) vorliegt, denn bei der Reduktion erhielten wir das von Friedländer[3]) auf umständliche Weise synthetisch dargestellte *Amino-3-thionaphten* (II), das schon beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in *Oxy-3-thionaphten* übergeht. Das primäre Amin zeigt eine auffällig große Neigung, Ammoniak abzuspalten und dabei die sekundäre Base von der Formel III

[1]) Dissertation E. Hemmecke, Braunschweig 1928.
[2]) C. 1897, II, 270. [3]) A. 351, 418 (1907).

Digitized by Google

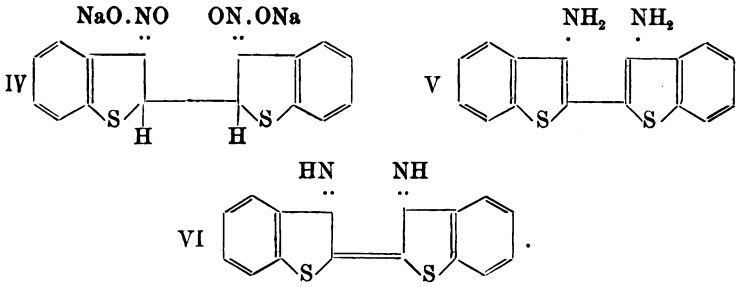
zu bilden. Schon beim Kochen mit starken Alkalilaugen erfolgt diese Umwandlung, und bei der Destillation im Vakuum der Quecksilberpumpe ist sie vollständig



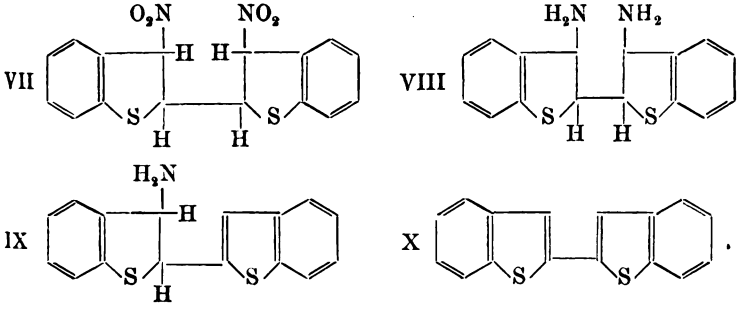
Einen merkwürdigen Verlauf nimmt die Reduktion des *Nitro-3-thionaphtens* mit Natriumdisulfid; es entsteht in guter Ausbeute das Natriumsalz des *aci-Dinitro-3,3'-(di-thionaphtenyl-2,2')-tetrahydrids-2,3,2',3'* (IV).[1]) Da dieses Salz durch Oxydation mit Ferricyankalium oder Brom glatt in das *Nitro-3-thionaphten* (I) zurückverwandelt wird, könnte man Zweifel hegen, ob ihm wirklich die von uns zuerteilte Konstitution zukommt. Die im folgenden beschriebenen Umwandlungen des Salzes zerstreuen aber diese Bedenken. Mit Essigsäure erhält man aus ihm die freie Dinitroverbindung (VII), die mit Natronlauge das Salz zurückbildet. Die Ergebnisse ihrer Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen lassen mit aller Deutlichkeit ein Derivat des *Di-thionaphtenyls* erkennen. Daß die Verknüpfung beider Thionaphtenmoleküle in der 2-Stellung erfolgt, ergibt sich einwandfrei daraus, daß bei der Reduktion des aci-Dinitrosalzes mit Zinnchlorür eine Diaminoverbindung entsteht, in der bestimmt das *Diamino-3,3'-(di-thionaphtenyl-2,2')* (V) vorliegt, denn bei ihrer Oxydation mit Ferricyankalium wird eine um 2 Wasserstoffatome ärmere, leuchtend rote Verbindung erhalten, die durch starke Säuren hydrolytisch in 2 Moleküle Ammoniak und Thioindigo gespalten wird. In diesem Oxydationsprodukt liegt das *Thioindigo-diimin* (VI) vor.[2]) Auch die Diacetylverbindung des *Diamino-di-thionaphtenyls* läßt sich zu einem roten Farbstoff, dem *Diacetyl-thioindigo-diimin* (VI, N.OCCH$_3$ statt NH) oxydieren. Dieses Acetylderivat ist im Gegensatz zur freien Verbindung gegen Säuren und Alkalien recht beständig; wir konnten es nicht in Thioindigo überführen.

[1]) Den einwertigen Rest des Thionaphtens nennen wir Thionaphtenyl. [2]) Binz [B. 46, 1692 (1913)] erwähnt ein Thioindigo-monimin, ohne es zu beschreiben.

Digitized by Google



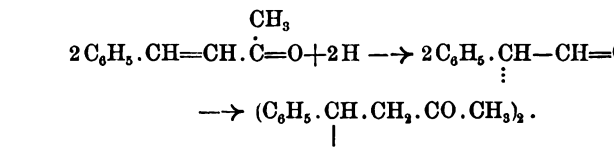
Die Bildung des *Diamino-(di-thionaphtenyls)* (V) aus der Acinitroverbindung (IV) kommt zweifellos so zustande, daß die Gruppen: C:NO(ONa) zunächst zu :C:HN reduziert werden. Das so entstehende *Diimino-3,3'-(di-thionaphtenyl-2,2')-tetrahydrid-2,3,2',3'* und die Diaminoverbindung V stehen im gleichen Verhältnis zueinander wie Keton und Enol. Ist unsere Auffassung über den Reaktionsverlauf richtig, so muß die wahre Dinitroverbindung VII ein anderes Reduktionsprodukt liefern als ihr Aciderivat (IV). Das ist wirklich der Fall. Man erhält das normalerweise zu erwartende *Diamino-3, 3'-(di-thionaphtenyl-2,2')-tetrahydrid-2,3,2',3'* (VIII), das unter dem Einfluß starker Säuren leicht Ammoniak abspaltet und dabei zuerst in das *Amino-3-(di-thionaphtenyl-2,2')-dihydrid-2,3* (IX) und schließlich in das *Di-thionaphtenyl-2,2'* (X), die bisher noch unbekannte Mutterverbindung des *Thioindigos*, übergeht. Auch mit salpetriger Säure läßt sich der Übergang von VIII in X leicht durchführen.



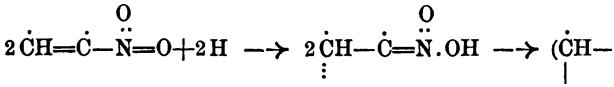
Unter den vorher besprochenen Reaktionen erscheint die Bildung des *Aci-dinitro-(di-thionaphtenyl)-tetrahydrids* (IV)

Digitized by Google

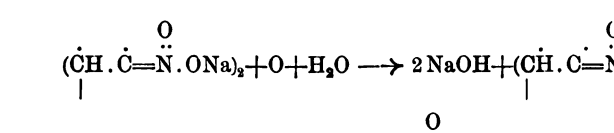
durch Reduktion des *Nitro-3-thionaphtens* (I) auf den ersten Blick sehr auffällig, und noch mehr ist das für die Umkehrung dieser Reaktion, die Oxydation der Acinitroverbindung zu *Nitro-3-thionaphten,* der Fall. Und doch hat die erste Umwandlung manche Analoga. Sie gleicht der Pinakonbildung aus Ketonen und noch viel mehr der Bildung von gesättigten Diketonen durch Reduktion ungesättigter Ketone vom Typus des Benzalacetons.[1]) Aus diesem z. B. entsteht hierbei das *Diphenyl-4,5-octandion-2,7.* Der Mechanismus dieser Reaktion ist zweifellos der gleiche wie der bei der Pinakonbildung, nur erfolgen die Vorgänge nicht wie dort an einer einfachen Doppelbildung, sondern an einem konjugierten System:



Genau so wird sich die Reduktion beim *Nitro-3-thionaphten* abspielen[2]):



Die Rückbildung des *Nitro-3-thionaphtens* aus der Acinitroverbindung (IV) kann dem Wesen nach von diesen Reaktionen nicht verschieden sein. Wir stellen uns den Vorgang folgendermaßen vor:



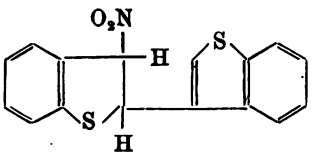
[1]) B. 35, 968, 3089 (1902).

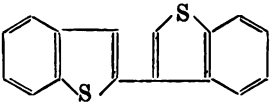
[2]) Es ist zu vermuten, daß dieser Verlauf der Reduktion mit Na_2S_2 bei Nitroäthylenen häufiger angetroffen wird. In der Literatur haben wir allerdings nichts darüber gefunden.

Digitized by Google

Die zweite der bei der Nitrierung des Thionaphtens entstehenden Verbindungen, mit dem Schmelzp. 161°, ist ein *Mononitro-(di-thionaphtenyl)-dihydrid.* Das bei der Reduktion entstehende Monamin geht mit salpetriger Säure in ein *Di-thionaphtenyl* (Schmelzp. 76°) über, das von dem oben erwähnten *Di-thionaphtenyl-2,2'* (Schmelzp. 262°) (X) verschieden ist. Die Frage, ob die 2,3' oder die 3,3'-Verbindung vorliegt, ist nicht sicher entschieden. Der tiefe Schmelzpunkt deutet aber mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß es sich um die erste handelt, denn in analogen Fällen findet man stets, daß unter den drei möglichen Verbindungen die mit den ungleichartigen Verknüpfungsstellen wesentlich tiefer schmilzt als die beiden anderen (z. B. Dinaphtyle: 1,1', 1,2', 2,2' Schmelzp. 154°, 79°, 188°).[1])

Dem *Di-thionaphtenyl* vom Schmelzp. 76° geben wir hiernach die Formel XII. In der Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 161° liegt dann das *Nitro-3-(di-thionaphtenyl-2,3')-dihydrid-2,3* (XI) vor. Daß von den beiden Thiophenkernen der hydriert ist, in dem die Nitrogruppe sitzt, folgt aus der Alkalilöslichkeit der Nitroverbindung. Ihre Bildung bei der Nitrierung des Thionaphtens ist merkwürdig.[2]) Möglich ist es, daß sie durch Addition von Thionaphten an *Nitro-3-thionaphten* entsteht. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, sie aus diesen Komponenten aufzubauen.

XI 

XII  .

[1]) Vgl. auch Henry de Laszlo, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 892 (1928).

[2]) Wir haben deshalb damit gerechnet, daß in dem zur Nitrierung verwandten Thionaphten sich bereits durch Polymerisation entstandenes *(Di-thionaphtenyl-2,3')-dihydrid-2,3* befand. Durch die Verwendung reinsten Thionaphtens, das keine nachweisbaren Mengen einer dimolekularen Verbindung enthält, wurde das Ergebnis der Nitrierung aber nicht geändert.

Digitized by Google

Versuche.

Nitro-3-thionaphten (I).

Zu einer 50° warmen Lösung von 20 g *Thionaphten* in 25 ccm Eisessig läßt man ein Gemisch aus 10 ccm roter rauchender Salpetersäure (s = 1,52) und 8 ccm Wasser langsam unter Rühren zutropfen. Die von selbst ansteigende Temperatur bringt man mit der Flamme auf 110° und hält sie dabei so lange, bis die Stickoxydentwicklung aufhört, was meist 20 Minuten dauert. Nach zweitägigem Stehenlassen hat sich aus der Eisessiglösung das *Nitro-3-thionaphten* in gelben, zu Drusen vereinigten Nadeln abgeschieden. Es wird scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Mutterlauge wird mit Wasser versetzt. Es scheidet sich aus ihr zunächst ein Öl ab, das aber nach einiger Zeit fest wird. Schmierige Beimengungen läßt man durch Ton aufsaugen. Das so gereinigte Produkt wird in Alkohol unter Zusatz einiger Kubikcentimeter Wasser heiß gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich ein weiterer Teil *Nitro-3-thionaphten* in Nadeln ab. Gesamtausbeute: 13 g.

Die alkoholische Mutterlauge wird auf dem Wasserbade eingeengt. Aus ihr scheidet sich ein hellgelbes Produkt vom Schmelzp. 45° ab, das ein Gemisch von *Nitro-3-thionaphten* und unangegriffenem *Thionaphten* darstellt.

Das *Nitro-3-thionaphten* destilliert unzersetzt und ist mit Wasserdampf flüchtig. Krystallisiert aus Benzin (60—70°) in langen, gelbgefärbten Nadeln, Schmelzp. 81°. Läßt sich auch aus Alkohol umkrystallisieren. In Aceton, Chloroform, Benzol und Toluol leicht löslich.

4,809 mg Subst.: 0,328 ccm N (22°, 765 mm).

$C_8H_5O_2NS$ (179,1) Ber. N 7,82 Gef. N 7,94.

0,0154 g Subst., 0,1658 g Campher: Δ = 20,1°. Gef. M 185.

Die Reduktion des *Nitro-3-thionaphtens* wurde mit Zinnchlorür–Salzsäurelösung und mit Natriumdisulfid durchgeführt. Die beiden Reduktionsmittel führen zu ganz verschiedenen Ergebnissen.

Digitized by Google

Amino-3-thionaphten (II).

Das Amin wurde bereits von Friedländer[1]) beschrieben, der es auf einem anderen Wege erhielt. Seine Angaben über die Eigenschaften der Base decken sich mit unseren Beobachtungen.

7,2 g ($^1/_{25}$ Mol) reinstes und feinst gepulvertes *Nitro-3-thionaphten* werden mit 24 ccm Alkohol angerieben. Hierzu werden auf einmal unter schnellem Rühren 150 ccm Zinnchlorür—Salzsäurelösung (1 ccm 0,16 g Sn) hinzugefügt ($^3/_4$ mehr als theoretisch nötig). Das Reaktionsgemisch erwärmt sich allmählich auf 70—80°. Höher darf die Temperatur nicht steigen. Das Zinndoppelsalz des *Amino-3-thionaphtens* scheidet sich in gelben Kryställchen aus. Sie werden scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 14 g.

Zur Gewinnung der freien Base läßt man zu 10 g Zinndoppelsalz, die mit Äther überschichtet sind, unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln 100 ccm kalte elektrolytische Natronlauge fließen. Nach dem Abtreiben des mit Kali getrockneten Äthers hinterbleibt das *Amino-3-thionaphten* als Öl, das sich auch im Hochvakuum nicht ohne Zersetzung destillieren läßt. Ausbeute 4 g. Bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure gut krystallisierende Salze.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln, aus Benzol in Blättchen. Schmelzp. 168°. Da die Ausbeute nahezu der theoretisch möglichen entspricht, so muß in dem Öl reines Amino-thionaphten vorliegen.

4,396 mg Subst.: 0,280 ccm N (22°, 767 mm). — 5,424 mg Subst.: 0,337 ccm N (23°, 765 mm).

$C_{10}H_9ONS$ (191,1) Ber. N 7,33 Gef. 7,44, 7,21.

Aus dem Zinndoppelsalz des Amins läßt sich mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure unmittelbar die Acetylverbindung gewinnen.

Beim Kochen einer wäßrigen Lösung des Zinndoppelsalzes oder beim Kochen des Amins mit stark verdünnten Säuren bildet sich *Oxy-3-thionaphten.*

Bei der Destillation des Amins im Vakuum der Quecksilberpumpe wird Ammoniak abgespalten und das nachher

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

beschriebene *sekundäre* Amin gebildet. Auch beim Kochen mit starken Laugen tritt diese Umwandlung ein.

Di-(thionaphtenyl-3)-amin (III).

10 g Zinndoppelsalz des *Amino-3-thionaphtens* werden bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 50 ccm 40-proc. Natronlauge unter Rühren eingetragen. Man rührt so lange, bis sich das Zinndoppelsalz aufgelöst hat. Dabei tritt Erwärmung ein, und Ammoniak entweicht in großen Mengen. Das zum Teil ölig ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und abdestilliert. Der zähflüssige Rückstand erstarrt beim Anreiben mit Alkohol zu einem Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Glänzende Blättchen vom Schmelzp. 117°.

Umkrystallisierbar aus Benzin; kalt leicht löslich in Aceton, Benzol, Toluol, Chloroform.

3,895 mg Subst.: 9,790 mg CO_2, 1,380 mg H_2O. — 7,456, 4,887 mg Subst.: 0,329, 0,215 ccm N (22°, 755 mm, 23°, 766 mm).

$C_{16}H_{11}NS_2$ (281,2)	Ber.	C 68,28	H 3,94	N 4,98
	Gef.	„ 68,55	„ 3,96	„ 5,07, 5,11.

Mit konz. Salzsäure und anderen starken Säuren bildet die Verbindung intensiv gelbe Salze, die leicht Hydrolyse erleiden. Mit Essigsäureanhydrid erfolgt keine Acetylierung. Auch Dimethylsulfat bei Gegenwart von Sodalauge wirkt nicht ein.

Reduktion des Nitro-3-thionaphtens mittels Natriumsulfids.

aci-Dinitro-3,3'-(di-thionaphtenyl-2,2'-tetrahydrid-2,3,2',3') (IV) *Natriumsalz.*

Eine siedende Lösung von 36 g ($^1/_5$ Mol) *Nitro-3-thionaphten* in 300 ccm Alkohol läßt man unter schnellem Rühren zu einem Gemisch von Natriumdisulfid — bereitet aus 240 g kryst. Natriumsulfid und 32 g Schwefel — und 600 ccm 2n-Natronlauge fließen. Das Reaktionsgemisch erstarrt im Laufe weniger Minuten zu einem Krystallbrei des *Natriumsalzes* der *aci-Dinitroverbindung.* Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit 2n-Natronlauge gut ausgewaschen und auf Ton im Exsiccator getrocknet. Das Natriumsalz ist in

Digitized by Google

Wasser ziemlich leicht löslich. Es krystallisiert daraus in zu Büscheln angeordneten Nadeln. Es läßt sich auch aus viel Alkohol umkrystallisieren und wird dann in langen, seidenglänzenden Nadeln erhalten.

Zur Analyse wurde das bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über Chlorcalcium zur Konstanz getrocknete Salz verwandt. Es enthält 6 Moleküle Wasser gebunden.

0,1272 g Subst.: 0,1750 g CO_2, 0,0581 g H_2O. — 5,913, 5,680 mg Subst.: 0,273, 0,255 ccm N (21°, 757 mm, 19°, 762 mm). — 0,0872 g Subst.: 0,0775 g $BaSO_4$. — 0,2043 g Subst.: 0,0623 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{10}O_4N_2S_2Na_2.6H_2O$ (512,3)

Ber.	C 37,52	H 4,33	N 5,47	S 12,52	Na 8,98
Gef.	„ 37,52	„ 5,11	„ 5,34, 5,26	„ 12,21	„ 9,89.

Wird das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Natriumsalz im Vakuum bei 100° oder im Vakuum der Quecksilberpumpe bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd und festem Natriumhydroxyd getrocknet, so gibt es Wasser ab. Dabei erleidet es aber Zersetzung. Es wird braun und wasserunlöslich. Im Dunkeln und von der Luft abgeschlossen ist das *Natriumsalz* lange haltbar. Durch Licht und beim Stehenlassen an der Luft erfolgt Zersetzung.

Mit verdünnten Säuren entsteht das unten beschriebene *Dinitro-3,3'-(dithionaphtenyl-2,2'-tetrahydrid-2,3,2',3')* (VII).

Erhitzt man das Natriumsalz mit konz. Salzsäure, so bildet sich eine tiefblaue Verbindung, die nicht rein zu erhalten war. Tiefe Blaufärbung tritt auch ein, wenn Salzsäuregas über das Natriumsalz geleitet wird. Mit konz. Schwefelsäure erfolgt unter stürmischer Gasentwicklung eine weitgehende Zersetzung. In dem entstehenden Gas wurde Kohlendioxyd nachgewiesen.

Versuche, das *Natriumsalz* nach den gebräuchlichen Methoden zu methylieren, acetylieren und benzoylieren, schlugen fehl. Übergießt man das *Natriumsalz* mit Essigsäureanhydrid, so tritt schon beim Erwärmen eine Rotfärbung ein; erhitzt man zum Sieden, so kommt man zu einem roten Produkt, das seiner schlechten Eigenschaften wegen nicht näher untersucht wurde. Acetylierungsversuche mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid und mit Pyridin und Acetylchlorid führten ebenfalls zu roten, schmierigen Produkten. Beim Kochen des Natriumsalzes in Eisessig mit etwas Wasser fällt ein rotes, amorphes Pulver aus.

Versuche, das Natriumsalz mit einem Diazoniumsalz, z. B. mit *p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid* zu kuppeln, gelangen nicht.

Digitized by Google

Ein nicht vorherzusehendes Ergebnis zeitigte die *Einwirkung von Brom.* Es wirkt oxydierend, und das *Nitro-3-thionaphten* wird zurückgebildet:

1 g Natriumsalz wird in Wasser gelöst, gekühlt und so lange mit einer $^1/_5$ n. wäßrigen Bromlösung versetzt, bis die Farbe bleibt. Es fällt sofort ein farbloses Produkt aus. Das überschüssige Brom wird mit Natriumthiosulfat zerstört, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und auf Ton getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin und Alkohol zeigt es den Schmelzp. 81° und stimmt auch in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem *Nitro-3-thionaphten* überein. Noch glatter verläuft diese Oxydation mit Ferricyankalium: Das *Natriumsalz* wird kalt in Wasser gelöst und so lange mit Ferricyankaliumlösung versetzt als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzin (60—70°) umkrystallisiert. Lange, schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 81°. Der Mischschmelzpunkt mit der durch Nitrieren gewonnenen Nitroverbindung liegt nicht tiefer. Wir haben uns auch durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen überzeugt, daß das *Nitro-thionaphten* vorliegt.[1])

Diamino-3,3'-dithionaphtenyl-2,2' (V).

5,1 g ($^1/_{100}$ Mol) fein gepulvertes *Natriumsalz* werden bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen in 60 ccm Zinnchlorür–Eisessiglösung unter gutem Rühren eingetragen. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden stehen gelassen und dann mit Wasser versetzt. Der zinnhaltige Niederschlag wird abgesaugt, zur Entfernung des Zinns mit konz. Salzsäure digeriert und erneut abgesaugt. Man erhält so das salzsaure Salz der Base, aus dem mit Natriumacetatlösung die freie Verbindung hergestellt wird, die man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt. Gelbe Nadeln[2]), die sich bei 225° verfärben und bei 238° unter Zersetzung

[1]) Dissertation Hemmecke, Braunschweig 1928.

[2]) Die gelbe Farbe scheint der Verbindung eigen zu sein.

Digitized by Google

schmelzen. Aus Benzol und Toluol krystallisieren blumenkohlartige Gebilde. Kalt leicht löslich in Aceton, Chloroform, Nitrobenzol; schwer löslich in Benzin.

0,0936, 0,1015 g Subst.: 0,2215, 0,2399 g CO_2, 0,0351, 0,0390 g H_2O. — 3,640, 3,567 mg Subst.: 0,295, 0,297 ccm N (19°, 768 mm; 19°, 758 mm).

$C_{16}H_{12}N_2S_2$ (296,2).

Ber. C 64,82 H 4,08 N 9,47

Gef. „ 64,54, 64,46 „ 4,20, 4,31 „ 9,57, 9,71.

0,0165 g Subst. in 0,1653 g Campher: $\Delta = 13{,}96°$ Gef. M 286.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit violetter Farbe, die bei längerem Stehen in eine blaue übergeht. Beim Kochen mit Eisessig tritt Rotfärbung ein. Fügt man zur Eisessiglösung konz. Salzsäure, so scheidet sich das *salzsaure Salz* in rhombischen Blättchen ab. Durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium entsteht das rote *Thioindigo-diimin-3,3'* (VI). Mit salpetriger Säure erhält man *Thioindigo*:

Eine Probe des *Diamins* wird in Alkohol suspendiert, mit konz. Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Dann wird Natriumnitritlösung hinzugefügt und noch einige Minuten gekocht. Dabei treten Farbtönungen vom schmutzigen Braun über Violett nach Rot auf. Zum Schlusse ist alles Abgeschiedene blaustichig rot gefärbt. Es wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. *Thioindigo* scheidet sich in roten Nädelchen ab.

Acetylverbindung. Das *Diamin* wird mit Essigsäureanhydrid übergossen und ganz schwach erwärmt. Zuerst tritt Lösung ein und dann erfolgt bald die Abscheidung der Diacetylverbindung. Umkrystallisierbar aus Nitrobenzol. Feine Nadeln, die bei 346° unter Zersetzung schmelzen.

3,600, 4,300 mg Subst.: 0,233, 0,281 ccm N (18,5° 748 mm, 19°, 744 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_2S_2$ (380,3) Ber. N 7,37 Gef. N 7,46, 7,44.

Thioindigo-diimin-3,3' (VI).

Diamino-3,3'-dithionaphtenyl-2,2' (V) wird heiß in Alkohol gelöst. Dazu gibt man nach und nach eine al-

Digitized by Google

kalisch gemachte Ferricyankaliumlösung, bis die Menge des dabei entstehenden orangefarbenen Niederschlages nicht mehr zunimmt. Der Farbstoff wird abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Toluol. Feine, orangerote Nädelchen, die bei 228° unter Zersetzung schmelzen. Umkrystallisierbar aus Xylol und Nitrobenzol. Schwer löslich in Eisessig; sehr schwer in Aceton, Benzol, Benzin und Alkohol.

3,802, 3,427 mg Subst.: 0,304, 0,274 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{16}H_{10}N_2S_2$ (294,2) Ber. N 9,53 Gef. N 9,37, 9,39.

In konz. Schwefelsäure tritt Lösung mit grüner Farbe ein.

Wird das *Diimin* in Eisessig gelöst, so färbt sich die Lösung tief rot. Auf Zusatz von konz. Salzsäure nimmt sie eine tiefblaue Färbung an, die beim Verdünnen mit Wasser infolge von Hydrolyse in rotviolett übergeht. Beim Versetzen mit Ammoniak wird das *Diimin* zurückerhalten.

Salzsaures Salz: Das Diimin wird in Alkohol suspendiert und unter Kühlung mit konz. Salzsäure versetzt. Es tritt sofort blauviolette Färbung ein, und das salzsaure Salz scheidet sich in violetten, mikroskopisch kleinen krystallinen Konglomeraten ab.

0,0477 g Subst.: 0,0222 g AgCl.

$C_{16}H_{10}N_2S_2 \cdot HCl$ (330,7) Ber. Cl 10,72 Gef. Cl 11,51.

Versuche, das *Thioindigo-diimin-3,3'* zu acetylieren, hatten keinen Erfolg. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür erhält man das *Diamino-3,3'-(di-thionaphtenyl-2,2')* zurück. Durch Erhitzen mit starker Säure wird es in Ammoniak und Thioindigo gespalten. Das *Diimin* wird in Alkohol suspendiert, dann wird am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und 1 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Augenblicklich färbt sich die Lösung dunkler und nach 30 Minuten langem Kochen haben sich feine, rote Nädelchen abgeschieden, in denen der reine Thioindigo vorliegt. Die Mutterlauge enthält Ammoniumchlorid.

Digitized by Google

Thioindigo-diacetyldiimin-3,3' (VI, $N \cdot COCH_3$ statt NH).

Diacetyldiamino-3,3'-dithionaphtyl-2,2' wird heiß in alkoholischer Natronlauge gelöst und solange mit Ferricyankaliumlösung versetzt, als noch ein roter Niederschlag ausfällt. Das abfiltrierte, gut mit Wasser ausgewaschene und getrocknete *Thioindigo-diacetyldiimin-3,3'* wird aus Alkohol umkrystallisiert. Zu Fächern vereinigte leuchtend rote, schmale Prismen, die bei 285° schmelzen. Umkrystallisierbar aus Xylol und Nitrobenzol; in den sonstigen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich.

4,373 mg Subst.: 10,215 mg CO_2, 1,49 mg H_2O. — 4,390 mg Subst.: 0,287 ccm N (20°, 748,5 mm). — 3,897 mg Subst.: 0,251 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_2S_2$ (378,2)	Ber.	C 63,46	H 3,73	N 7,41
	Gef.	„ 63,68	„ 3,81	„ 7,50, 742.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Diacetyldiimin mit violetter Farbe, die allmählich in eine schmutziggraue und zum Schluß in eine grüne übergeht. Natronlauge wirkt kaum ein. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür–Eisessiglösung oder Natriumhyposulfit wird das *Diacetyldiamino-3,3'-dithionaphtenyl-2,2'* zurückgebildet.

Dinitro-3,3'-(dithionaphtenyl-2,2'-tetrahydrid-2,3,2',3') (VII).

Die wäßrige Lösung des *Natriumsalzes* von IV wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Es scheidet sich ein weißer, krystalliner Niederschlag ab, der rasch abgesaugt, auf Ton gestrichen und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Umkrystallisiert wird die Verbindung aus Alkohol. Farblose rhombenförmige Krystalle, die bei 126° unter Abspaltung nitroser Gase schmelzen. Kalt leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, schwer löslich in Benzin (60—70°).

0,1070, 0,1061 g Subst.: 0,2100, 0,2079 g CO_2, 0,0335, 0,0308 g H_2O. — 0,0724 g Subst.: 0,0940 g $BaSO_4$. — 5,230, 4,930 mg Subst.: 0,352, 0,334 ccm N (22°, 756 mm, 22°, 755 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2S_2$ (360,2).

Ber.	C 53,30	H 3,36	S 17,80	N 7,78
Gef.	„ 53,53, 53,44	„ 3,50, 3,25	„ 17,83	„ 7,75, 7,79.

Digitized by Google

0,416, 0,347 g Subst. in 7,27, 9,03 g Benzol: $\Delta = 0{,}416°$, $0{,}347°$ Gef. M 348, 336.

In Natronlauge löst sich die Verbindung leicht unter Rückbildung des Natriumsalzes auf, das mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung zum *Nitro-3-thionaphten* oxydiert wird. Mit konz. Schwefelsäure erfolgt unter starker Gasentwicklung eine weitgehende Zersetzung. Im Gegensatz zur Aci-dinitroverbindung tritt mit starker Salzsäure keine Blaufärbung ein.

Reduktionsprodukte des Dinitro-3,3'-(di-thionaphtenyl-2,2'-tetrahydrids-2,3,2',3') (VII).

Mit Zinnchlorür entstehen nebeneinander drei Produkte:

1. *das Diamino-3,3'-(dithionaphtenyl-2,2'-tetrahydrid-2,3,2',3') (VIII),*
2. *das Amino-3-(di-thionaphtenyl-2,2'-dihydrid-2,3) (IX),*
3. *das Di-thionaphtenyl-2,2' (X).*

Durch Änderung der Versuchsbedingungen kann man die Reaktion leicht zugunsten eines der drei Produkte verschieben, und zwar wird bei energischer Reduktion und längerem Erhitzen vorwiegend das *Di-thionaphtenyl* erhalten, im umgekehrten Falle dagegen entstehen die stickstoffhaltigen Produkte.

3,6 g ($^1/_{100}$ Mol) der Dinitroverbindung werden in wenig Eisessig suspendiert, mit Zinnchlorür–Eisessig im Überschuß versetzt und erhitzt, bis sich glänzende Blättchen abzuscheiden beginnen. Man entfernt von der Flamme und läßt erkalten. Das *Dithionaphtenyl* kommt in glänzenden Blättchen heraus, während die basischen Reaktionsprodukte sich als Zinndoppelsalz abscheiden. Durch Wasserzusatz wird die Ausscheidung vervollständigt. Man saugt ab und entzinnt mit Natronlauge. Die basischen Bestandteile werden von dem *Dithionaphtenyl* durch Behandeln mit Eisessig getrennt. Sie sind darin leicht löslich, das Dithionaphtenyl dagegen schwer.

Die die basischen Produkte enthaltende Eisessiglösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Niederschlag

Digitized by Google

abgesaugt, durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht, diese von Verunreinigungen abfiltriert und wieder mit Natronlauge versetzt. Das abgesaugte, ausgewaschene und getrocknete Gemisch wird in heißem Benzol gelöst. Die *Diaminoverbindung* (VIII) ist darin schwer löslich, die Monoaminoverbindung (IX) dagegen leicht. Die erste kommt infolgedessen zuerst zur Ausscheidung. Wird das Benzol abgedunstet, so hinterbleibt das Monamin (IX) als glasige Masse, die beim Anreiben mit Benzin (60—70°) krystallin wird.

Das *Diamin* (VIII) wird durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Federförmige, zu Sternchen angeordnete Krystalle. Schmelzp. 156°. Kalt leicht löslich in Chloroform und Eisessig, warm leicht in Aceton, Toluol, Nitrobenzol; schwer löslich in Benzin (90—100°).

0,1026, 0,0953 g Subst.: 0,2396, 0,2236 g CO_2, 0,0512, 0,0472 g H_2O. — 3,965, 3,940 mg Subst.: 0,311, 0,309 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{16}H_{16}N_2S_2$ (300,3).

Ber.	C 63,94	H 5,37	N 9,33
Gef.	„ 63,69, 63,99	„ 5,58, 5,54	„ 9,19, 9,20.

Die Diaminoverbindung bildet mit Säuren gut krystallisierende Salze. Wird die Eisessiglösung mit konz. Salzsäure versetzt, so krystallisiert das salzsaure Salz in rhombenförmigen Blättchen, die sich bei 338° zersetzen.

0,0798 g Subst.: 0,0980 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}N_2S_2 \cdot 2HCl$ (373,2) Ber. S 17,18 Gef. S 16,87.

Gegen Oxydationsmittel wie Ferricyankalium und Eisenchlorid ist das Diamin beständig.

Beim Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Natriumnitrit wird das *Di-thionaphtenyl* gebildet. Das *Diamin* wird heiß in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Beim Hinzufügen einer Natriumnitritlösung tritt eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein und das Reaktionsprodukt scheidet sich ab. Es wird abgesaugt, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Silberglänzende, rhombische Blättchen mit dem Schmelzp. 262°, die sich identisch mit dem unten beschriebenen *Di-thionaphtenyl-2,2'* erweisen.

Digitized by Google

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid. Krystallisiert aus Nitrobenzol in kleinen farblosen Rhomben, und aus Eisessig in abgestumpften Octaedern. Schmelzp. 365°.

5,588 mg Subst.: 0,356 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_2S_2$ (384,3) Ber. N 7,29 Gef. N 7,44.

Die Base IX wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Tierkohlezusatz gereinigt. Es scheiden sich zu Büscheln vereinigte derbe Prismen ab. Schmelzp. 83,5°. Umkrystallisierbar aus Leichtbenzin. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; sehr schwer in Wasser.

0,0875, 0,0833 g Subst.: 0,2172, 0,2075 g CO_2, 0,0373, 0,0368 g H_2O. — 4,250, 5,098 mg Subst.: 0,189, 0,223 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{16}H_{13}NS_2$ (283,2).

Ber.	C 67,78	H 4,63	N 4,95
Gef.	„ 67,70, 67,94	„ 4,77, 4,94	„ 5,19, 5,09.

Das salzsaure Salz krystallisiert in feinen Nädelchen.

Beim Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Natriumnitrit erfolgt, wie bei der Diaminoverbindung, die Bildung des *Dithionaphtenyls-2,2'* vom Schmelzp. 262°.

Acetylverbindung. Mit kaltem Essigsäureanhydrid. Aus Toluol feine Nadeln. Schmelzp. 231°.

6,051 mg Subst.: 0,226 ccm N (19,5°, 758 mm).

$C_{18}H_{15}ONS_2$ (325,2) Ber. N 4,31 Gef. N 4,35.

Di-thionaphtenyl-2,2' (X). Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in rhombischen Blättchen von starkem Oberflächenglanz. Schmelzp. 262°. Umkrystallisierbar aus Nitrobenzol, Xylol, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Aceton; fast unlöslich in Benzin und Alkohol.

0,0965, 0,1008 g Subst.: 0,2546, 0,2650 g CO_2, 0,0356, 0,0363 g H_2O.

$C_{16}H_{10}S_2$ (266,2)	Ber.	C 72,12	H 3,79
	Gef.	„ 71,96, 71,70	„ 4,13, 4,03.

0,0134 g Subst. in 0,1501 g Campher: $\Delta = 13{,}1°$ Gef. M 272,6.

Die Verbindung läßt sich auch in guter Ausbeute aus den vorher beschriebenen Aminoverbindungen mittels salpetriger Säure gewinnen. Sie ist ohne Zersetzung bei Atmosphärendruck destillierbar. Bei vorsichtigem Erhitzen

Digitized by Google

sublimiert sie in silberglänzenden Blättchen. In konz. Schwefelsäure ist sie schwer löslich und gibt damit keine Färbung; erst bei längerem Stehen tritt schwache Rotfärbung ein.

Nitro-3-dihydro-2,3-(di-thionaphtenyl-2,3') (XI).

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 10,7 g ($^2/_{25}$ Mol) *Thionaphten* in 20 ccm Eisessig läßt man langsam ein gekühltes Gemisch von 5 ccm rauchender Salpetersäure ($s = 1{,}52$) und 5 ccm Eisessig zutropfen und achtet darauf, daß die Temperatur nicht über 8° hinausgeht. Das Gemisch bleibt 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann wird das in Nädelchen abgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, farblose seidenfädchenartige Krystalle, die bei 161° unter Zersetzung schmelzen. Umkrystallisierbar aus Eisessig, Aceton, Benzin und Xylol; kalt leicht löslich in Benzol, Chloroform, Nitrobenzol; unlöslich in Wasser.

0,1027 g Subst.: 0,2317 g CO_2, 0,0348 g H_2O. — 0,1169 g Subst.: 4,6 ccm N (18°, 760 mm). — 0,0717 g Subst.: 0,1078 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{11}O_2NS_2$ (313,2) Ber. C 61,29 H 3,54 N 4,47 S 20,47
Gef. „ 61,53 „ 3,79 „ 4,62 „ 20,65.

0,2483 g Subst. in 17,04 g Benzol: $\Delta = 0{,}244°$ Gef. M 303.

Beim Erwärmen mit Natronlauge löst sich die Nitroverbindung unter Bildung eines Natriumsalzes auf.

Die Eisessigmutterlauge wird auf 110° erhitzt und wie oben auf *Nitro-3-thionaphten* weiter verarbeitet.

Die Bildung des *Nitro-3-dihydro-2,3-(di-thionaphtenyls-2,3')* geht auch vor sich bei der Verwendung von Salpetersäure, die mit demselben Volumen Wasser verdünnt ist. Auch in Chloroformlösung erfolgt sie.

Sie legt den Gedanken nahe, *Thionaphten* sei teilweise polymerisiert oder durch ein Dithionaphtenderivat verunreinigt. Es wurde deshalb der fraktionierten Destillation unterworfen und das Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmten sämtlich auf monomolekulares Thionaphten. Wurden die einzelnen Fraktionen unter den oben angegebenen Bedingungen nitriert,

Digitized by Google

so entstand das *Nitro-3-dihydro-2,3-(di-thionaphtenyl-2,3')* stets in der gleichen Ausbeute.

Reduktionsprodukte des Nitro-3-(di-thionaphtenyl-2,3'-dihydrids-2,3) (XI).

Die Reduktion mit Zinnchlorür liefert zwei Produkte:
a) das *Amino-3-(di-thionaphtenyl-2,3'-dihydrid-2,3)* (analog XI),
b) das *Di-thionaphtenyl-2,3'* (XII).

6,26 g ($^1/_{50}$ Mol) der Nitroverbindung werden in 30 ccm Eisessig suspendiert und unter Erhitzen mit so viel Zinnchlorür–Eisessiglösung versetzt, bis alles in Lösung gegangen und ein Überschuß von Zinnchlorür nachweisbar ist. Aus der erkaltenden klaren Lösung scheidet sich das salzsaure Salz des Amins in Nädelchen ab. Aus dem Eisessigfiltrat wird das *Dithionaphtenyl-2,3'* durch Wasserzusatz ausgefällt.

Amino-3-(di-thionaphtenyl-2,3'-dihydrid-2,3) (XI NH_2 statt NO_2).

Die dem rohen salzsauren Salz des Amins beigemengte Zinnverbindung wird durch Behandeln mit konz. Salzsäure entfernt. Die weitere Reinigung des Salzes erfolgt durch Umkrystallisieren aus viel Eisessig. Feine, büschelförmig angeordnete Nädelchen, die sich bei 298° zersetzen.

0,0736 g Subst.: 0,1622 g CO_2, 0,0316 g H_2O. — 5,025 mg Subst.: 0,197 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{16}H_{13}NS_2.HCl$ (319,7)	Ber.	C 60,05	H 4,41	N 4,38
	Gef.	„ 60,10	„ 4,81	„ 4,44.

Die aus dem Salz mit Natronlauge frei gemachte Base scheidet sich als zähes Harz ab, das auch nach Wochen sich nicht veränderte. Nur einmal kam es nach wenigen Tagen zur Krystallisation, und mit diesem Impfmaterial ließ sich von da ab das Amin immer rasch in den krystallinen Zustand überführen. In Alkohol und Aceton leicht, in Benzol, Benzin und Äther schwer löslich. Zur Reinigung wird es in wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Äther wieder gefällt. Es krystallisiert dann in derben Nädelchen, die bei 271° unter Zersetzung schmelzen.

Digitized by Google

Mit salpetriger Säure entsteht das nachher beschriebene *Dithionaphtenyl-2,3'*. Das salzsaure Salz wird, in Eisessig suspendiert, mit Natriumnitritlösung versetzt und erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt, filtriert, auf Ton getrocknet und aus Benzin (60—70°) umkrystallisiert. Schmelzp. 76°. Der Schmelzpunkt eines mit dem *Di-thionaphtenyl-2,3'* bereiteten Gemisches zeigt keine Depression.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, die unscharf bei 225° schmelzen.

6,478 mg Subst.: 0,204 ccm N (19°, 768 mm).

$C_{20}H_{17}O_3NS_2$ (367,3) Ber. N 3,81 Gef. N 3,72.

Di-thionaphtenyl-2,3' (XII). Das Rohprodukt, wie man es nach der oben gegebenen Vorschrift erhält, wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Silberglänzende, sternförmig übereinandergelagerte Prismen mit dem Schmelzpunkt 76°. Krystallisiert aus Benzin (60—70°) in büschelförmig angeordneten Nadeln. Kalt leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Toluol, Xylol.

0,1152, 0,00939 g Subst.: 0,3040, 0,2484 g CO_2, 0,0370, 0,0322 g H_2O. — 0,0831 g Subst.: 0,1445 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{10}S_2$ (266,2)	Ber.	C 72,12	H 3,79	S 24,18
	Gef.	„ 71,97, 72,14	„ 3,59, 3,86	„ 23,88.

0,0165 g Subst. in 0,1619 g Campher: $\Delta = 15{,}2°$ Gef. M 268.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit rotbrauner Farbe.

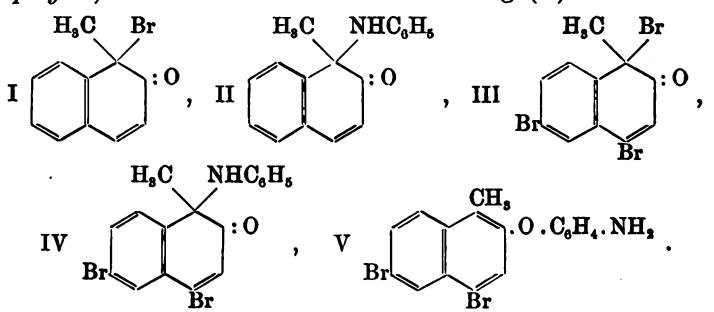
Digitized by Google

Über o-Chinamine der Naphtalinreihe und ihre Umwandlung in Homologe der Naphtyl-2-essigsäure;

von *K. Fries* und *A. Küster*.

N-Arylabkömmlinge der p-Chinamine erleiden unter dem Einfluß von starken Säuren eine merkwürdige Umlagerung: es entstehen Aminoverbindungen von Homologen des Diphenyläthers.[1])

Wir haben Untersuchungen darüber begonnen, ob *ortho-N-Arylchinamine* der gleichen Umwandlung fähig sind. Zur Prüfung dieser Frage wurden von uns zunächst die durch Umsetzung von *Brom-1-methyl-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* (I) und seinen Kernsubstitutionsprodukten mit aromatischen Aminen leicht zugängigen o-Chinamine der Naphtalinreihe herangezogen. Bei der einfachsten dieser Verbindungen, dem aus dem Ketobromid I mit Anilin entstehenden o-Chinamin von der Formel II, hat sich bisher die bei den *N-Aryl-p-chinaminen* der Benzolreihe so leicht eintretende Umlagerung nicht verwirklichen lassen. Wohl aber tritt sie bei dem aus *Tribrom-1,4,6-methyl-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* (III) und Anilin sich bildenden Chinamin IV ein, wenn auch nur schwer. Erst unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure läßt sie sich erzwingen; sie führt in schlechter Ausbeute zu einer vom (*Amino-4-phenyl*)-(*naphtyl-2*)-*äther* herzuleitenden Verbindung (V).



[1]) Fries u. Oehmke, A. 462, 1 (1928).

Digitized by Google

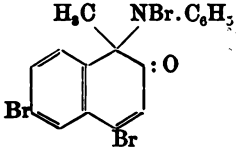
306983

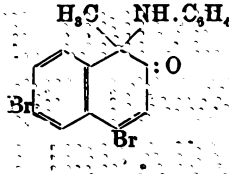
Wir haben auf diese Beobachtung hin mehrere andere Bromsubstitutionsprodukte des Chinamins II auf ihr Verhalten gegen Säuren geprüft, fanden darunter aber keines mehr, das die gleiche Umwandlung wie die Dibromverbindung erfährt. Bei dieser Gelegenheit haben wir eine erwähnenswerte Beobachtung gemacht. Während bei der Bromierung des *Chinamins II* und seines *Brom-6-derivates* das Halogen unter allen Umständen in das Phenyl tritt, erhält man bei der Bromierung des Dibromderivates IV die *N-Brom-anilinoverbindung VI.*

Die gleiche Verbindung bildet sich auch aus dem *Tribrom-ketobromid III* und Anilin, wenn diese Stoffe in äquimolekularen Mengen zur Einwirkung kommen. Den Schlüssel zum Verständnis der merkwürdigen Reaktion liefert die Beobachtung, daß gleichzeitig *Dibrom-4,6-methyl-1-naphtol-2* entsteht. Der bei der Bildung des Chinamins IV frei werdende Bromwasserstoff reduziert einen Teil des Ketobromids. Das dabei frei werdende Brom wirkt dann in der oben angegebenen Weise auf das Chinamin ein. Dadurch, daß man Anilin in größerer Konzentration verwendet, tritt die Chinaminbildung so rasch ein, daß die Wechselwirkung zwischen Ketobromid und Bromwasserstoff und damit die Entstehung des *N-Brom-chinamins VI* in den Hintergrund tritt.

Solche N-Halogenderivate aromatischer Amine sind bei Acylderivaten seit langem bekannt. Bei den aromatischen Aminen selbst sind unseres Wissens derartige Verbindungen bisher nicht gefaßt worden; in der Literatur angeführte Beispiele fußen auf irrtümlichen Beobachtungen.[1])

Unter dem Einfluß von Säuren erleidet die Verbindung VI eine Umlagerung in das Kernsubstitutionsprodukt VII. Auf Anilin oder Toluidin wirkt das N-Halogen-

VI 

, VII 

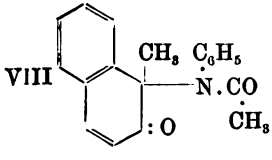
[1]) A. 346, 133 u. 146 (1906).

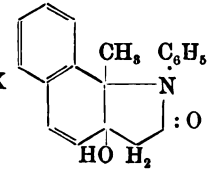
Digitized by Google

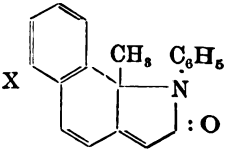
derivat bromierend und wird dabei in die Ausgangsverbindung IV zurückverwandelt.

Von den Derivaten der o-Chinamine verdienen ihre N-Acylverbindungen eine besondere Beachtung. Sie sind gegen verseifende Mittel — sowohl saure als alkalische — so widerstandsfähig, daß es uns lange Zeit fraglich schien, ob wirklich die angenommenen Verbindungen vorlagen. Ihr Verhalten bei der Reduktion — wobei *Methyl-1-naphtol-2* bzw. seine Bromsubstitutionsprodukte entstehen — und vor allem die im folgenden beschriebenen Reaktionen haben aber jeden Zweifel behoben.

Bei dem Versuche, das *Acetanilido-1-methyl-1-oxo-2-naphtalindihydrid* (VIII) in alkoholischer Lösung mit Natriummethylat oder Natriumäthylat zu verseifen, erhielten wir ein Isomeres der Acetylverbindung, das durch Reduktion nicht mehr in Methylnaphtol zurückverwandelbar ist. Wie die weiteren Untersuchungen zeigten, ist eine aldolartige Kondensation eingetreten und das *Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-oxy-9-(benzo-6,7-indoltetrahydrid-2,3,8,9)* (IX) entstanden, dessen Oxygruppe sich durch die Bildung eines Methyläthers sicher erkennen läßt. In Übereinstimmung mit dem Formelbild IX steht die ausgesprochene Neigung der Verbindung, durch Wasserabspaltung in ein Derivat des *Benzo-6,7-indoldihydrids-2,8* (X) überzugehen.







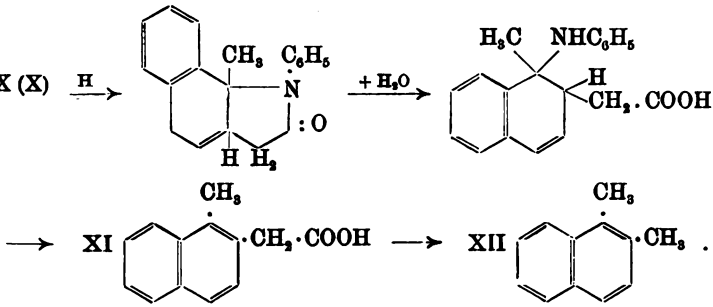
Der Beweis dafür, daß in den Kondensationsprodukten IX und X die Methylgruppe ihren ursprünglichen Platz behalten hat und die Kondensation zwischen dem Oxosauerstoff und dem am Stickstoff haftenden Säureradikal erfolgt ist, wird durch das Ergebnis der Reduktion nach Clemmensen erbracht. In guter Ausbeute entsteht neben Anilin eine Säure $C_{13}H_{12}O_2$, die durch ihren Abbau zum

Digitized by Google

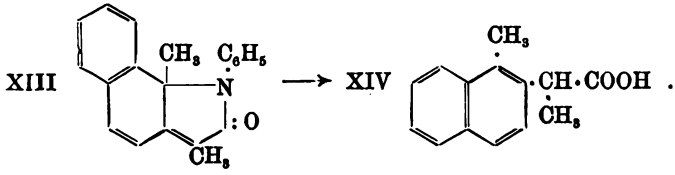
Dimethyl-1,2-naphtalin (XII) sich als die *Methyl-1-naphtyl-2-essigsäure* (XI) zu erkennen gibt.

Da in den Verbindungen IX und X sich das Lactam weder durch starke Alkalien, noch durch starke Säuren hydrolytisch spalten läßt und auch ihre nachher beschriebenen Reduktionsprodukte (XV, XVI, XVII) sich ähnlich widerstandsfähig gegen die gleichen Reagenzien erweisen, so muß bei der Reduktion nach Clemmensen die Spaltung des Lactams irgendwie beschleunigt werden.

Der Verlauf der Reaktion dürfte dem folgenden Schema entsprechen:

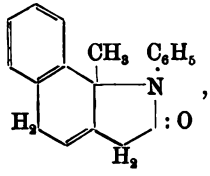


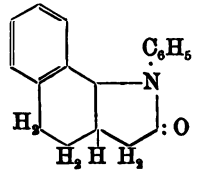
Ausgehend von dem *N-Propionylderivat* des *Chinamins* (II) läßt sich auf die gleiche Art wie in dem bereits beschriebenen Beispiel die Indoldihydrid-Verbindung XIII und daraus die *Methyl-(methyl-1-naphtyl)-2-essigsäure* (XIV) darstellen. In ähnlicher Weise werden sich manche *(Alkyl-1-naphtyl-2)-fettsäuren* und daraus *1,2-Dialkylnaphtaline* gewinnen lassen, die sonst nur schwer zugängig sind. Im experimentellen Teil ist auch die Herstellung der *(Brom-6-methyl-1-naphtyl-2)-essigsäure* beschrieben. Die aus ihr zu erhaltende magnesiumorganische Verbindung soll zur Gewinnung von *(Dialkyl-1,6-naphtyl-2)-essigsäuren* oder *Trialkyl-1,2,6-naphtalinen* dienen.

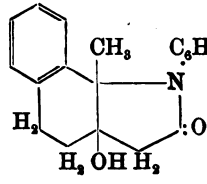


Digitized by Google

Die Reduktion der Verbindung X mit *Zinnchlorür–Eisessig* nimmt, im Gegensatz zu der nach Clemmensen, einen normalen Verlauf. Es werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen, während bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium als Katalysator sich die doppelte Zahl anlagert. Den beiden Reduktionsprodukten kommen die Formeln XV und XVI zu. Das eine (XV) entsteht auch aus der Oxyverbindung IX und besonders leicht aus einem Tetrabrom-Additionsprodukt der Verbindung X mittels Zinnchlorür–Eisessigs. Die katalytische Hydrierung der Oxyverbindung IX hingegen führt zu einem Dihydrid (XVII) dieses Alkohols.

XV 

XVI 

XVII 

Versuche.

I. o-Chinamine des Naphtalins.

Anilido-1-methyl-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2 (II).

Das aus 158 g (1 Mol) *Methyl-1-naphtol-2* nach Fries und Engel[1]) hergestellte rohe *Methyl-1-brom-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* (I) wird in 500 ccm Alkohol aufgeschlämmt und unter kräftigem Schütteln oder Rühren mit 190 ccm (2 Mol) Anilin versetzt. Nachdem man das Gemisch auf dem Wasserbade 5 Minuten im Sieden erhalten hat, kühlt man ab und setzt 2 Liter verdünnte Essigsäure hinzu. Das sich ab-

[1]) A. 439, 239 (1924).

Digitized by Google

scheidende Reaktionsprodukt wird abgesaugt und zur Reinigung aus Alkohol oder aus Benzin, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Gelbe, glitzernde, rechteckige Tafeln vom Schmelzp. 141°. Destilliert ohne Zersetzung. Ausbeute 110 g.

In Eisessig und Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol und Benzin. Konz. Schwefelsäure löst mit olivgrüner Farbe.

0,1430 g Subst.: 0,4210 g CO_2, 0,0789 g H_2O. — 0,2423 g Subst.: 11,8 ccm N_2 (20°, 762 mm).

$C_{17}H_{15}ON$ (249,2)	Ber.	C 81,90	H 6,07	N 5,62
	Gef.	„ 81,65	„ 6,18	„ 5,67.

Das Anilid ist gegen Alkalien und Säuren recht beständig. Mit Zinkstaub in Eisessiglösung wird es zum *Methyl-1-naphtol-2* reduziert.

Bei der Einwirkung von Brom auf das Chinamin in alkoholischer Lösung wird nur das am Stickstoff haftende Phenyl substituiert. Gleichgültig, ob man weniger oder mehr Brom verwendet als der Theorie entspricht, stets erhält man das

Methyl-1-(dibrom-2',4'-anilido)-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2.

Krystallisiert aus Benzin in gelben, prismatischen Krystallen. Schmelzpunkt 174°.

0,0836 g Subst.: 0,0769 g AgBr.

$C_{17}H_{13}ONBr_2$ (407,06) Ber. Br 39,31 Gef. Br 39,15.

Wird bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung glatt in *Methyl-1-naphtol-2* und *Dibrom-2,4-anilin* gespalten. Läßt sich durch Säuren nicht umlagern.

Methyl-1-(brom-4'-anilido)-1-oxo-2-[naphtalindihydrid-1,2].

Wird unter Verwendung von p-Bromanilin an Stelle von Anilin wie die bromfreie Verbindung gewonnen.[1]) Krystallisiert aus Benzin–Benzol in derben gelben Kryställchen. Schmelzp. 148°.

0,0954 g Subst.: 0,0550 g AgBr.

$C_{17}H_{14}ONBr$ (328,2) Ber. Br 24,34 Gef. Br 24,34.

Wird durch Säuren nicht verändert.

---

[1]) A. 439, 239 (1924).

Digitized by Google

Methyl-1-anilido-1-oxo-2-brom-6-[naphtalindihydrid-1,2].

Aus *Dibrom-1,6-methyl-1-oxo-2-[naphtalin-dihydrid-1,2]*[1]) und Anilin in alkoholischer Lösung. Krystallisiert aus Alkohol in goldgelben, hexagonalen Säulen. Schmelzp. 149°.

0,1917 g Subst.: 6,6 ccm N (21°, 770 mm). — 0,1279 g Subst.: 0,0738 g AgBr.

$C_{17}H_{14}ONBr$ (328,2) Ber. N 4,17 Br 24,34
Gef. „ 4,05 „ 24,55.

Umlagerung mit Säuren ist nicht gelungen.

Methyl-1-(brom-4'-anilido)-1-brom-6-oxo-2-[naphtalindihydrid-1,2].

Darstellung wie die vorher beschriebene Verbindung. Statt *Anilin* wird *p-Brom-anilin* verwandt. Krystallisiert aus Benzin in gelben, drusenförmig angeordneten Spießen. Schmelzp. 168°.

0,1286 g Subst.: 0,1182 g AgBr.

$C_{17}H_{13}ONBr$ (407,0) Ber. Br 39,27 Gef. Br 39,12.

Durch Säuren keine Umlagerung.

Methyl-1-(dibrom-2',4'-anilido)-1-oxo-2-brom-6-[naphtalindihydrid-1,2].

Entsteht aus der vorher beschriebenen Anilidoverbindung in alkoholischer Lösung mit der für den Eintritt von zwei Halogenatomen berechneten Menge Brom. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Benzin. Schwefelgelbe Blättchen. Schmelzp. 185°.

0,1123 g Subst.: 0,1302 g AgBr.

$C_{17}H_{12}ONBr_3$ (485,9) Ber. Br 49,33 Gef. Br 49,34.

Wird durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in *Brom-6-methyl-1-naphtol-2* und Dibrom-2,4-anilin gespalten.

Läßt man auf 1 Mol der Anilidoverbindung in alkoholischer Lösung nur 1 Mol Brom einwirken, so krystallisiert in einheitlichen gelben, prismatischen Krystallen ein Reaktionsprodukt aus, dem die Formel $C_{34}H_{27}O_2H_2Br_5$ zukommt. In der Mutterlauge befindet sich nicht bromiertes Ausgangsmaterial.

[1]) Einzelheiten über Darstellung, Eigenschaften und Verhalten dieser und der im folgenden beschriebenen Verbindungen findet man in der Dissertation W. Riese, Braunschweig 1925.

Digitized by Google

Die gleiche Verbindung erhält man auch, wenn man die heißgesättigten Benzinlösungen äquivalenter Mengen der vorher beschriebenen *Brom-4'-anilido-* und der *Dibrom-2',4'-anilido-verbindung* zusammengibt. Schmelzp. 152°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzin ändert sich die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt der Molekülverbindung nicht.

0,1062 g Subst.: 0,1771 g CO_2, 0,0299 g H_2O. — 0,0899 g Subst.: 0,0942 g AgBr.

$C_{34}H_{27}O_2H_3Br_5$ (895,0)	Ber.	C 45,60	H 3,04	Br 44,65
	Gef.	„ 45,49	„ 3,15	„ 44,59.

Methyl-1-anilido-1-oxo-2-dibrom-4,6-naphtalindihydrid-1,2 (IV).

Aus *Tribrom-1,4,6-methyl-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* (III) und Anilin (2 Mol) in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln. Schmelzp. 200°.

0,2334 g Subst.: 7,4 ccm N (20°, 745 mm). — 0,1442 g Subst.: 0,1326 g AgBr.

$C_{17}H_{13}ONBr_2$ (407,0)	Ber.	N 3,44	Br 39,27
	Gef.	„ 3,61	„ 39,07.

Wird durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung in Anilin und *Dibrom-4,6-methyl-1-naphtol-2* gespalten. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bald in Braun übergeht. Dabei findet die im folgenden beschriebene Umlagerung statt.

(*Methyl-1-dibrom-3,6-naphtyl-2*)-(*amino-4'-phenyl-1*)-*äther* (V).

In 50 ccm konz. Schwefelsäure, die durch eine Eis–Kochsalzkältemischung gekühlt wird, trägt man unter Rühren in kleinen Portionen 5 g des vorher beschriebenen Chinamins (IV) ein.

Wenn die zuerst tiefgrüne Farbe der Lösung in ein reines Braun übergegangen ist, gießt man sie auf eine Mischung von 100 g Eis und 100 ccm Wasser. Das sich ausscheidende schmierige Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser gründlich ausgewaschen und dann mit 200 ccm Alkohol so lange verrieben, bis ein dicker Brei entsteht, den man scharf absaugt. Man erhält so ein schwefelsaures Salz, das man zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Durch

Digitized by Google

Fällen der alkoholischen Lösung mit verdünntem Ammoniak gewinnt man die freie Base, die man durch Umkrystallisieren aus Benzin (90—100°) reinigt. Gelbe, derbe, drusenbildende Krystalle. Schmelzp. 137°. Ausbeute nur 0,6 g. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton, mäßig in Benzin. In dem Umlagerungsprodukt liegt ein primäres Amin vor, denn es läßt sich diazotieren.

0,1222 g Subst.: 0,2258 g CO_2. — 0,1089 g Subst.: 0,1007 g AgBr. — 0,1775 g Subst.: 5,60 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{17}H_{13}ONBr_2$ (406,95)	Ber.	C 50,13	Br 39,28	N 3,44
	Gef.	„ 50,39	„ 39,27	„ 3,67.

Dunstet man die alkoholischen Mutterlaugen ein, oder fällt sie mit Wasser aus, so erhält man 4 g eines gelben amorphen Produktes, das oberhalb 500° schmilzt und keine Neigung zeigt, in den krystallinen Zustand überzugehen.

Methyl-1-(N-bromanilido)-1-oxo-2-dibrom-4,6-naphtalindihydrid-1,2 (VI).

1. Man löst 1 g *Methyl-1-anilido-1-oxo-2-dibrom-4,6-(naphtalindihydrid)-1,2* in so viel Alkohol, daß beim Erkalten keine Krystallisation eintritt. Zu dieser Lösung gibt man 0,13 ccm (entsprechend 1 Mol) reines Brom und gießt dann die klare goldgelbe Lösung in nicht zu wenig kaltes Wasser, wobei ein krystallines gelbes Produkt ausfällt. Dieses wird nach dem Trocknen aus Benzin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 187°.

2. 4 g ($^1/_{100}$ Mol) *Tribrom-1,4,6-methyl-1-oxo-2-(naphtalindihydrid-1,2)* (III) werden in 50 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst und dann durch Abkühlen und Umrühren schnell wieder zum Auskrystallisieren gebracht. Dann gießt man unter weiterem kräftigen Rühren eine Lösung von 0,93 g Anilin ($^1/_{100}$ Mol) in 10 ccm Alkohol hinzu. Sobald alles Ketobromid umgesetzt ist — erkenntlich an der Farbvertiefung und am Verschwinden der Nädelchen — saugt man das krystalline Reaktionsprodukt ab, zieht es mit verdünnter Natronlauge aus, wäscht mit Wasser und reinigt es nach dem Trocknen durch Umkrystallisieren aus Benzin. Hellgelbe, rechteckige, glitzernde Täfelchen.

Digitized by Google

Schmelzp. 187°. Ausbeute 1 g (Erklärung des Reaktionsmechanismus in der Einleitung).

In Alkali ist die Verbindung unlöslich; in Benzol löst sie sich leicht, in Benzin und Alkohol schwerer.

0,1233 g Subst.: 0,1895 g CO_2, 0,0319 g H_2O. — 0,2015 g Subst.: 5,4 ccm N (21°, 746 mm). — 0,0872 g Subst.: 0,1006 g AgBr.

$C_{17}H_{13}ONBr_2$ (485,9).

Ber.	Br 49,34	C 42,00	H 2,49	N 2,88
Gef.	„ 49,10	„ 41,93	„ 2,89	„ 3,05.

Aus dem Filtrat des hellbraunen Rohproduktes erhält man durch Fällen mit Wasser ein schwach rötliches Produkt, aus dem sich etwa 2 g reines *Dibrom-4,6-methyl-1-naphtol* isolieren lassen. Durch Ansäuern des zuvor erhaltenen alkalischen Extraktes erhält man noch weitere 0,5 g.

Das hier beschriebene Reaktionsprodukt gibt an Anilin oder Toluidin das am Stickstoff stehende Brom leicht ab; es entsteht die Ausgangsverbindung (IV) zurück. Mit Zinkstaub in Eisessiglösung erhält man *Dibrom-4,6-methyl-1-naphtol-2.*

Gegen siedenden Alkohol oder Eisessig ist die Verbindung beständig. Mit Bromwasserstoff- oder Chlorwasserstoffsäure und auch mit schwefliger Säure lagert sie sich in eine kernbromierte Verbindung um; es entsteht das

Methyl-1-(brom-4-anilido)-1-oxo-2-dibrom-4,6-naphtalindihydrid-1,2 (VII).

Krystallisiert aus Alkohol in prächtigen gelben Tafeln. Schmelzp. 201°. Seine Konstitution steht sicher, denn es bildet sich auch aus *Tribrom-1,4,6-methyl-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* und p-Bromanilin in alkoholischer Lösung.

0,0940 g Subst.: 0,1084 g AgBr.

$C_{17}H_{12}ONBr_3$ (485,9) Ber. Br 49,34 Gef. Br 49,07.

II. N-Acetylverbindungen der Chinamine und ihre Umwandlungsprodukte.

Methyl-1-(acetyl-anilido)-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2 (VIII).

100 g ($^2/_5$ Mol) des *Chinamins* werden mit 200 ccm Acetanhydrid verrührt, unter gutem Durcharbeiten fünf Tropfen konz.

Digitized by Google

Schwefelsäure hinzugegeben und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Aufarbeitung wie üblich. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Farblose rhombische Prismen. Schmelzp. 174°. Ausbeute 90 Proc. der Theorie.

Die Acetylverbindung ließ sich weder mit Alkalien noch mit Säuren verseifen.

0,1805 g Subst.: 0,5178 g CO_2, 0,0930 g H_2O. — 0,2019 g Subst.: 9,00 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N$ (291,2)	Ber.	C 78,31	H 5,89	N 4,81
	Gef.	„ 88,24	„ 5,77	„ 5,01.

Die Reduktion mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung führt zum *Methyl-1-naphtol-2.*

Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-(benzo-6,7-indoldihydrid-2,8) (X).

In eine heiße Lösung von 15 g Natrium in 200 ccm Äthylalkohol trägt man 49 g ($^1/_6$ Mol) der vorher beschriebenen Acetylverbindung ein, erhitzt eine Viertelstunde zum Sieden und verdünnt dann mit 300 ccm Wasser. Beim Erkalten (oft erst nach längerem Anreiben) scheiden sich Krystalle der in der Überschrift genannten Verbindung aus, die etwa 15 Proc. der berechneten Menge ausmachen.

Die Mutterlauge wird mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, wobei zunächst ein Öl ausfällt, das nach kurzem Stehen zu weißen Flocken erstarrt. In diesem Produkt liegt die nachher beschriebene Verbindung IX vor. Um es weiter auf die hier beschriebene zu verarbeiten, trocknet man es gut, verrührt mit 70 ccm Acetanhydrid und 5 Tropfen Schwefelsäure und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Lösung. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich das gewünschte Reaktionsprodukt als Öl aus, das aber bald erstarrt.

Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol, prismenförmige Krystalle vom Schmelzp. 178°. Ausbeute 80—85 Proc. d. Th. Mittlere Löslichkeit in Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzin. Konz. Schwefelsäure und auch Salzsäure lösen kalt auf; Wasser fällt wieder die unveränderte Verbindung aus. Destilliert ohne Zersetzung.

Digitized by Google

0,1267, 0,1063 g Subst.: 0,3867, 0,3250 g CO_2, 0,0629, 0,0539 g H_2O. — 0,1596 g Subst.: 7,04 ccm N (17°, 758 mm). — 0,0060, 0,0091 g Subst. in 0,1952, 0,1500 g Campher Δ 4,5°, 9,3°.

$C_{19}H_{15}ON$ (273,1)	Ber.	C 83,51	H 5,54	N 5,13
	Gef.	„ 83,24, 83,38	„ 5,56, 5,67	„ 5,18.
		M. 273; 261.		

Hydroxylamin-chlorhydrat, Phenylhydrazin und Semicarbazid-chlorhydrat zeigten keine Einwirkung. Längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge bewirkte keine Reaktion.

Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-oxy-9-(benzo-6,7-indoltetrahydrid-2, 3,8,9) (IX).

Wie schon erwähnt, bildet sich diese Verbindung als Zwischenprodukt bei der Darstellung der vorher beschriebenen. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Rhombische Blättchen, die bei 174° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, mittel in Benzol und Benzin. Konz. Schwefelsäure löst mit hellbrauner Farbe; durch Ausfällen mit Wasser erhält man eine Verbindung vom Schmelzp. 178°, die mit der vorher beschriebenen identisch ist. In verdünnten Alkalien löst sich die Verbindung bei Zusatz von einem Tropfen Alkohol leicht auf. Säuren fällen das unveränderte Produkt wieder aus. Läßt sich unzersetzt destillieren.

0,1356 g Subst.: 0,3882 g CO_2, 0,0730 g H_2O.

$C_{19}H_{17}O_2N$ (291,1)	Ber.	C 78,31	H 5,89
	Gef.	„ 78,08	„ 6,02.

Die Oxydation der Verbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung führt mit 50 Proc. der theoretischen Ausbeute zu einer gut krystallisierenden Säure von der Formel $C_{19}H_{15}O_5N$, von der wir eine Reihe von charakteristischen Umwandlungsprodukten gewonnen haben, deren Konstitution bisher aber nicht ermittelt wurde.[1])

Methyläther. 0,5 g der Oxyverbindung löst man in wenig Alkohol, gibt 10 ccm 20-proc. Natronlauge hinzu und schüttelt mit Dimethylsulfat, bis sich ein krystallines Produkt ausscheidet. Da anfangs die Reaktion heftig verläuft, kühlt man zu Beginn mit Wasser. Aus Alkohol Prismen vom Schmelzp. 184°. Schwer löslich in Benzin, umkrystallisierbar aus Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton.

[1]) Näheres Dissertation Alfred Küster, Braunschweig 1928.

Digitized by Google

$C_{20}H_{19}O_2N$ (305,2)	Ber.	C 78,65	H 6,28
	Gef.	„ 79,01, 78,89	„ 6,43.

Kocht man die Verbindung 5 Stunden mit Alkohol und Salzsäure, so geht sie in das *Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-(benzo-6,7-indoldihydrid-2,8)* (X) über.

Durch Reduktion mit Zink- und Salzsäure erhält man das später beschriebene *Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-(benzo-6,7-indoltetrahydrid-2,3,5,8)* (XV), während bei der katalytischen Hydrierung die nachher beschriebene Verbindung entsteht.

Hydrierte Derivate der Kondensationsprodukte.

Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-oxy-9-(benzo-6,7-indolhexahydrid-2,3,4,5,8,9) (XVII).

5,8 g ($^1/_{50}$ Mol) *Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-oxy-9-(benzo-6,7-indoltetrahydrid-2,3,8,9)* (IX) werden in 25 ccm Eisessig gelöst, 1,5 g Palladium–Bariumsulfat zugesetzt und in einer Schüttelente hydriert, bis 448 ccm Wasserstoff (ber. für 0° und 760 mm) aufgenommen sind. Das mit Wasser ausgefällte Produkt wird in wenig Alkohol gelöst, mit verdünnter Natronlauge wieder gefällt, abgesaugt und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Büschelförmig angeordnete Prismen, die bei 159° schmelzen. Ausbeute 5,3 g. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Benzin, umkrystallisierbar aus Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Gegen verdünnte Alkalien beständig.

0,1050 g Subst.: 0,2985 g CO_2, 0,0637 g H_2O.

$C_{19}H_{19}O_2N$ (293,17)	Ber.	C 77,77	H 6,53
	Gef.	„ 77,53	„ 6,79.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Krystallisiert aus Benzin in prismenförmigen Krystallen. Schmelzp. 152°.

0,0973 g Subst.: 0,2681 g CO_2, 0,0568 g H_2O.

$C_{21}H_{21}O_3N$ (335,2)	Ber.	C 75,18	H 6,32
	Gef.	„ 75,15	„ 6,53.

Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-tetrabrom-3,4,5,9-(benzo-6,7-indolhexahydrid-2,3,4,5,8,9).

2,7 g ($^1/_{100}$ Mol) *Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-(benzo-6,7-indoldihydrid-2,8)* (X) werden in 5 ccm Chloroform gelöst und

Digitized by Google

auf einmal 3,2 g Brom hinzugegeben. Es tritt starke Erwärmung ein, und nach einiger Zeit scheidet sich ein dicker Krystallbrei aus. Ausbeute 3 g. Aus Eisessig krystallisieren feine Prismen, die bei 200° unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff schmelzen. Schwer löslich in Benzol, Benzin und Alkohol, umkrystallisierbar aus Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff.

0,1334 g Subst.: 0,1697 g AgBr.

$C_{19}H_{15}ONBr_4$ (592,8) Ber. Br 53,93 Gef. Br 54,12.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür–Eisessig entsteht die im folgenden beschriebene Verbindung.

Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-(benzo-6,7-indoltetrahydrid-2,3,5,8) (XV).

2,7 g ($^1/_{100}$ Mol) *Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-(benzo-6,7-indoldihydrid-2,8* (X) werden mit Zinnchlorür–Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man fällt mit Wasser aus und krystallisiert das Reaktionsprodukt nacheinander aus Alkohol, Benzol und Aceton um. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 189°. Ausbeute 1,5 g. Schwer löslich in Benzin und Alkali. Konz. Salzsäure und Schwefelsäure lösen kalt auf, Wasser fällt die unveränderte Substanz wieder aus.

0,0970 g Subst.: 0,2945 g CO_2, 0,0551 g H_2O. — 0,1822 g Subst.: 8,20 ccm N (18°, 744 mm). — 0,0147, 0,0155 g Subst. in 0,1470, 0,1360 g Campher Δ 15,7°, 17,5°.

$C_{19}H_{17}ON$ (275,1)	Ber.	C 82,86	H 6,23	N 5,09
	Gef.	„ 82,81	„ 6,36	„ 5,17.
	M. 255, 260.			

Die Reduktion kann auch mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung ausgeführt werden.

Das gleiche Reduktionsprodukt liefern die Oxyverbindung (IX) und das vorher beschriebene Tetrabromid. Aus diesem erhält man es besonders leicht und rein.

Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-(benzo-6,7-indolhexahydrid-2,3,4,5,8,9) (XVI).

Man löst 2,7 g ($^1/_{100}$ Mol) *Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-(benzo-6,7-indoldihydrid-2,8)* (X) in 40 ccm Eisessig und hydriert in

Digitized by Google

einer Schüttelente unter Zusatz von 1 g Palladium–Bariumsulfat bei Zimmertemperatur, bis 448 ccm Wasserstoff (bei 0° und 760 mm) aufgenommen sind. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 145°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, mittel in Alkohol und Benzin, schwer in Alkali und Wasser.

0,0959 g Subst.: 0,2889 g CO_2, 0,0588 g H_2O.

$C_{19}H_{19}ON$ (277,2)	Ber.	C 82,26	H 6,91
	Gef.	„ 82,16	„ 6,86.

(*Methyl-1-naphtyl-2*)*-essigsäure* (XI).

5,4 g ($^1/_{50}$ Mol) *Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-*(*benzo-6,7-indoldihydrid-2,8*) (X) werden nach Clemmensen[1]) mit 15 g amalgamiertem Zink in einer Lösung von 50 ccm Eisessig 6 Stunden reduziert. Die Lösung wird zum schwachen Sieden erhitzt und in ungefähr halbstündigen Abständen werden kleine Mengen konz. Salzsäure hinzugefügt. Die noch siedende Lösung wird nach Beendigung der Reaktion vom ungelösten Zink abgegossen und das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Zur Reinigung zieht man es mit Sodalauge aus, filtriert vom Ungelösten ab, erhitzt zum Sieden und säuert mit Salzsäure an. Ausbeute an Rohsäure 95 Proc. d. Th. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man die *Methyl-1-naphtyl-2-essigsäure* als büschelförmige Prismen vom Schmelzp. 166°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, mittel in Benzol, schwerer in Benzin. Läßt sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren.

0,1018 g Subst.: 0,2914 g CO_2, 0,0556 g H_2O. — 0,0136 g Subst. in 0,1371 g Campher Δ 20,5°.

$C_{13}H_{12}O_2$ (200,1)	Ber.	C 77,96	H 6,05
	Gef.	„ 78,07	„ 6,11.
	M 193.		

Amid. 1 Teil der Säure wird mit 1 Teil Phosphorpentachlorid bei Wasserbadtemperatur in das Chlorid übergeführt und das Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid unter Rühren in konzentriertes Ammoniak gegossen. Das Amid scheidet sich in schönen Krystallen

[1]) B. 46, 1837 (1913).

Digitized by Google

aus. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man es in langen Nadeln, die bei 228° schmelzen. Es ist schwer löslich in Benzin, mittel in Alkohol, Eisessig und Benzol.

0,1097 g Subst.: 0,3158 g CO_2, 0,0652 g H_2O. — 0,1490 g Subst.: 9,32 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{13}H_{13}ON$ (199,1)	Ber.	C 78,35	H 6,58	N 7,04
	Gef.	„ 78,51	„ 6,64	„ 7,14.

Dimethyl-1,2-naphtalin (XII).

Man mischt 5 g Natriumsalz der (*Methyl-1-naphthyl-2*)-*essigsäure* mit 7 g Kupferpulver und 2 g Natronkalk und erhitzt dieses Gemisch in einem Destillierkolben unter vermindertem Druck im Metallbade. Bei 12 mm Druck geht die Spaltung zwischen 380° und 400° (Badtemperatur) vor sich. Aus 16 g Säure wurden 6,4 g rohes Dimethylnaphtalin erhalten. Zur Reinigung wurde es im Vakuum unter 12 mm Druck fraktioniert, und das zwischen 130—133° übergehende Öl aufgefangen. Das in alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat schmolz bei 130°.

Über das Pikrat gereinigtes Dimethylnaphtalin ging unter 12 mm Druck konstant bei 131,5° über. Bei 749 mm Druck lag der Siedepunkt bei 264°. Als Dichte wurde der Wert $d_4^{20} = 1{,}019$ gefunden, in Übereinstimmung mit v. Auwers.[1]) G. Schroeter, L. Lichtenstadt u. D. Grimm[2]) geben an: Siedep.$_{15\,mm}$ 139—140°, $d^{16,6°} = 1{,}025$, Schmelzpunkt des Pikrats 129,5—130,5°.

Methyl-1-(propionyl-anilido)-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2 (VIII), $COCH_2CH_3$ statt $(COCH_3)_2$.

12,5 g ($^1/_{20}$ Mol) *Methyl-1-anilido-1-oxo-2-naphtalinhydrid-1,2* werden mit 25 ccm Propionsäureanhydrid und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure gut verrührt und auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt. Man gießt in Wasser und erhält durch Umlösen des festgewordenen Produktes aus Alkohol oktaedrische Krystalle vom Schmelzpunkt 142°.

0,1201 g Subst.: 0,3466 g CO_2, 0,0669 g H_2O.

$C_{20}H_{19}O_2N$ (305,1)	Ber.	C 78,65	H 6,28
	Gef.	„ 78,71	„ 6,23.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessiglösung führt zu *Methyl-1-naphtol-2*.

[1]) A. 422, 202 (1922). [2]) B. 51, 1601 (1918).

Digitized by Google

Dimethyl-3,8-phenyl-1-oxo-2-(benzo 6,7-indoldihydrid-2,8) (XIII).

Man löst 2 g Natrium in 30 ccm Äthylalkohol, gibt 6,1 g der vorher beschriebenen Verbindung hinzu, erhitzt 1 Stunde zum Sieden, verdünnt mit 30 ccm Wasser und läßt erkalten. Das abfiltrierte Kondensationsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Prismenförmige Krystalle vom Schmelzp. 165°. Ausbeute 4,5 g. Mittel löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin.

0,0962 g Subst.: 0,2941 g CO_2, 0,0534 g H_2O.

$C_{20}H_{17}ON$ (287,1)	Ber.	C 83,58	H 5,96
	Gef.	„ 83,38	„ 6,21.

Methyl-(methyl-1-naphtyl-2)-essigsäure (XIV).

2,9 g ($^1/_{100}$ Mol) des vorher beschriebenen Kondensationsproduktes werden in 40 ccm Eisessig gelöst und nach Clemmensen durch 12stündiges Erhitzen mit 10 g amalgamiertem Zink und Salzsäure reduziert. Die heiße Lösung wird abgegossen, das Reduktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert und das Filtrat angesäuert. Krystallisiert aus Alkohol in rhombischen Blättchen, die bei 128° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, mittel in Alkohol, Benzol und Benzin.

0,1133 g Subst.: 0,3257 g CO_2, 0,0660 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_2$ (214,1)	Ber.	C 78,46	H 6,59
	Gef.	„ 78,40	„ 6,52.

Methyl-1-(acetyl-anilido)-1-brom-6-oxo-2-naphtalinhydrid-1,2 (analog VIII).

Wird aus *Methyl-1-anilido-1-brom-6-oxo-2-(napthalinhydrid-1,2)* [1]) wie die bromfreie Verbindung dargestellt. Krystallisiert aus Alkohol in feinen, zu Büscheln zusammengetretenen Nadeln. Schmelzp. 226°.

0,1921 g Subst.: 0,4330 g CO_2, 0,0774 g H_2O. — 0,0777 g Subst.: 0,0396 g AgBr.

$C_{19}H_{16}O_2NBr$ (370,1)	Ber.	C 61,61	H 4,35	Br 21,60
	Gef.	„ 61,47	„ 4,51	„ 21,69.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure ergibt *Methyl-1-brom-6-naphtol-2.*

Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-oxy-9-(brom-4'-benzo-2',1')-6,7-indoltetrahydrid-2,3,8,9 (analog IX).

Man löst 12 g Natrium in 160 ccm Alkohol, gibt zu der heißen Lösung 37 g ($^1/_{10}$ Mol) der vorher beschriebenen Verbindung, erhitzt bis alles in Lösuug gegangen ist, setzt darauf 200 ccm Wasser hinzu und gießt nach dem Erkalten in 1500 ccm verdünnte Salzsäure. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in weißen Flocken aus. Krystallisiert

[1]) Diese Mitteilung S. 26.

Digitized by Google

aus Alkohol in prismenartigen Krystallen. Schmelzp. 201°. Ausbeute 80 Proc. d. Th. In Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, mittel in Benzol und schwer in Benzin.

0,1181 g Subst.: 0,2678 g CO_2, 0,0501 g H_2O. — 0,0763 g Subst.: 0,0389 g AgBr.

$C_{19}H_{16}O_2NBr$ (370,1)	Ber.	C 61,61	H 4,35	Br 21,60
	Gef.	„ 61,84	„ 4,74	„ 21,70.

Das Verhalten der Verbindung entspricht dem der bromfreien. Es ist auffällig, daß hier nur die Oxyverbindung (analog IX) entsteht, während in der halogenfreien Reihe unter denselben Bedingungen ein Gemisch von IX und X sich bildet.

Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-(brom-4'-benzo-2',1')-6,7-indoldihydrid-2,8 (analog X).

18,5 g ($^1/_{20}$ Mol) der rohen, vorher beschriebenen Oxyverbindung verrührt man mit 37 ccm Acetanhydrid, setzt 3 Tropfen konz. Schwefelsäure zu und erhitzt bis zur Lösung auf dem Wasserbade. Die mit Wasser ausgefällte Verbindung läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Prismenförmige Krystalle. Schmelzp. 174°. Ausbeute 75 Proc. d. Th. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Konz. Säuren lösen in der Kälte.

0,1168 g Subst.: 0,2782 g CO_2, 0,0456 g H_2O. — 0,1121 g Subst.: 0,0602 g AgBr.

$C_{19}H_{14}ONBr$ (352,0)	Ber.	C 64,76	H 4,01	Br 22,70
	Gef.	„ 64,96	„ 4,37	„ 22,85.

(Brom-6-methyl-1-naphtyl-2)-essigsäure (analog XI).

17,6 g ($^1/_{20}$ Mol) *Methyl-8-phenyl-1-oxo-2-(brom-4'-benzo-2',1')-6,7-indol-dihydrid-2,8* werden 8 Stunden lang in Eisessiglösung nach Clemmensen mit 60 g amalgamiertem Zink und Salzsäure reduziert. Das mit Wasser ausgefällte Produkt wird durch Umlösen aus Soda von Nichtsäuren befreit und aus Eisessig umkrystallisiert. Feine Prismen vom Schmelzp. 210°. Ausbeute 90—95 Proc.

Die Säure ist schwer löslich in Benzin, Wasser, mittel in Eisessig, Alkohol, Benzol und leicht in Aceton.

0,0735 g Subst.: 0,0490 g AgBr.

$C_{13}H_{11}O_2Br$ (279,0)	Ber.	Br 28,64	Gef. Br 28,37.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Lederfoschung, Dresden.]

(Eingelaufen am 6. März 1929.)

Über 2-Desoxy-cellobiose (Cellodesose) und Derivate der 2,3-Bisdesoxy-cellobiose;

von *Max Bergmann* und *Wilhelm Breuers.*

(11. Mitteilung über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten.)

Mit 1 Figur im Text.

Glucal $C_6H_{10}O_4$ läßt sich unter dem Einfluß von Säuren zu 2-Desoxy-glucose (Glucodesose) $C_6H_{12}O_5$ hydratisieren.[1]) Dieselbe Umwandlung findet in gewissem Ausmaß im Kaninchenorganismus statt.[2]) Andererseits sind 2-Desoxyzucker durch Kiliani[3]) und Windaus[4]) als Spaltprodukte einiger pflanzlicher Glucoside vorgefunden worden. Im Bestreben, die Gruppe der 2-Desoxyzucker weiter auszubauen, haben wir das Desoxydationsprodukt eines Disaccharids, die 2-Desoxy-cellobiose (Cellodesose), hergestellt, und zwar durch Anlagerung von Wasser an Cellobial mittels verdünnter Schwefelsäure.

Unter Zugrundelegung der Haworthschen Cellobioseformel formulieren wir Cellobial nach I und Cellodesose nach II. Da Glucal und Cellobial den gleichen Sauerstoffring besitzen[5]), ergibt sich auch für Glucal der sechsgliedrige Ring mit der 1,5-Sauerstoffbrücke (entsprechend III) den wir schon vor 7 Jahren in Erwägung gezogen hatten.[6])

---

[1]) M. Bergmann, H. Schotte und W. Leschinsky, B. 55, 158 (1922).

[2]) M. Kondo, Bio. Z. 150, 337 (1924).

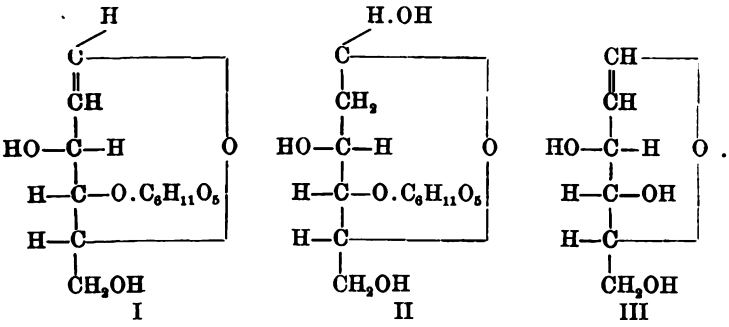
[3]) B. 38, 4040 (1905) und B. 55, 88 (1922).

[4]) B. 48, 985 (1915).

[5]) Dies folgt daraus, daß man aus Hydrocellobial mit Emulsin Hydroglucal erhält, E. Fischer und K. von Fodor, B. 47, 2057 (1914).

[6]) M. Bergmann und A. Miekeley, B. 55, 1402 (1922).

Digitized by Google



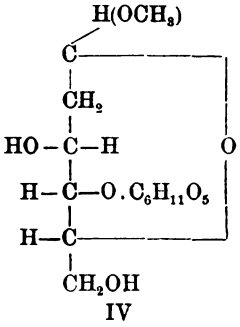
I II III

Cellodesose ist krystallisiert und löst sich leicht in Wasser. Diese Lösung läßt keine Mutarotation erkennen, weil sich das Gleichgewicht zu schnell einstellt. Das Gleichgewicht liegt in etwa 8-proc. wäßriger Lösung bei $[\alpha]_D^{20} = +23{,}3^0$. In Pyridinlösung ist dagegen ausgesprochene Mutarotation festzustellen. Cellodesose reduziert kräftig warme Fehlingsche Lösung, warme ammoniakalische Silberlösung sowie alkalische Jodlösung. Von warmen Alkalien wird sie, auch wenn dieselben ziemlich verdünnt sind, unter Gelbfärbung verändert. Mineralsäuren zersetzen schnell unter Dunkelfärbung. Fichtenholz wird in Gegenwart von Chlorwasserstoff schön grün gefärbt. In allen diesen Reaktionen verhält sich Cellodesose wie die anderen bekannten 2-Desoxyzucker.[1]) Mit eisenhaltiger Schwefelsäure und Eisessig gibt Cellodesose ebensowenig wie Glucodesose eine Blaufärbung im Gegensatz zu Digitoxose und Rhamnodesose.

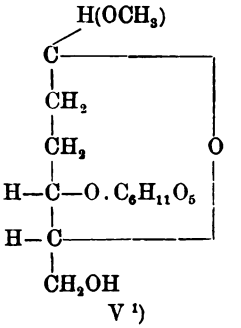
Cellodesose wird von methylalkoholischem Chlorwasserstoff schon bei niedriger Temperatur und geringer Säurekonzentration schnell in Methyllactolide (IV) umgewandelt und diese Lactolide zeigen sich gegenüber den entsprechenden, um ein Sauerstoffatom reicheren Cellobiosiden durch eine sehr viel größere Empfindlichkeit gegen wäßrige Säuren aus. Arbeitet man bei der Säurespaltung mit hinreichend verdünnten Säuren z. B. mit $^n/_{100}$-Salzsäure, so kann man unschwer Cellodesose in nahezu quantitativer Menge aus den Spaltungsprodukten gewinnen.

[1]) Vgl. B. 55, 158 (1922) und B. 56, 1052 (1923).

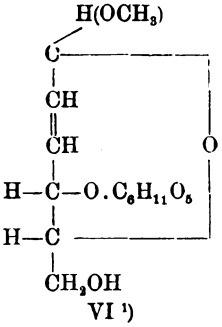
Digitized by Google



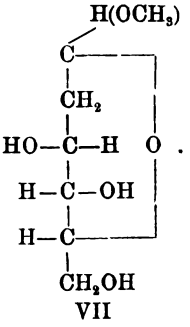
IV



V [1])



VI [1])



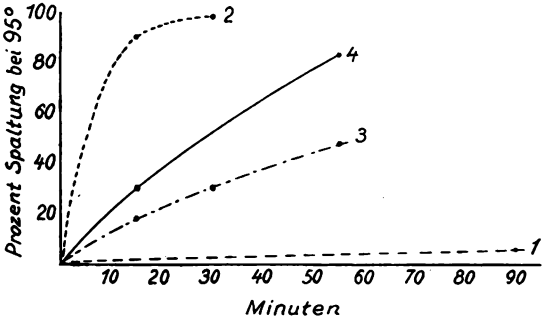
VII

Um unseren Vergleich auf verwandte Stoffe von noch geringerem Sauerstoffgehalt auszudehnen, haben wir weiterhin Methyllactolide (V und VI) solcher gesättigter und ungesättigter Desoxy-cellobiosen bereitet und untersucht, die an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 hydroxylfrei sind. Auch hier war eine überaus leichte Spaltbarkeit schon durch äußerst verdünnte wäßrige Säuren zu bemerken. Bei 95° waren schon $n \cdot 10^{-3}$ und $n \cdot 10^{-4}$ Salzsäure wirksam, während Methyl-cellobiosid unter den gleichen Bedingungen kaum verändert wird. Das folgende Kurvenbild vergleicht, als Auszug unserer dahingehenden Versuche, die Spaltung

[1]) Diese Formel des ψ-Cellobials und des Dihydro-ψ-cellobials-(2,3-Bisdesoxy-cellobiose) wurden im Anschluß an die Formeln des ψ-Glucals und der 2,3-Bisdesoxyglucose gewählt und zwar aus den gleichen Gründen wie dort. Vgl. A. **443**, 225 (1925). Der 1,5-Ring in den Formeln IV—VII wird von uns gewählt, nachdem für die Formeln IV—VI der 1,4-Ring nicht mehr in Frage kommt.

Digitized by Google

der Lactolide von Cellobiose, 2-Desoxycellobiose und 2,3-Bisdesoxycellobiose.



Kurve 1: β-Methyl-cellobiosid mit $n \cdot 10^{-1}$ Salzsäure.
Kurve 2: Methyllactolidgemisch der 2-Desoxycellobiose mit $n \cdot 10^{-2}$ Salzsäure.
Kurve 3: Methyllactolidgemisch der 2-Desoxycellobiose mit $n \cdot 10^{-3}$ Salzsäure.
Kurve 4: α-Methyllactolid der 2,3-Bisdesoxy-cellobiose mit $n \cdot 10^{-3}$ Salzsäure.

Die Kurven geben die Spaltungswerte, gemessen an der Zunahme des Jod-Reduktionsvermögens nach Willstätter-Schudel an.

In früheren Arbeiten[1]) über den Einfluß der Zuckerhydroxyle auf den Ablauf der Mutarotation und den Ablauf der Glucosidbildung und Glucosidspaltung wurde festgestellt, daß „Zucker", denen das Hydroxyl in Stellung 2 fortgenommen ist, eine starke Beschleunigung der Mutarotation in wäßriger Lösung zeigen. Ferner wurde damals dargelegt, daß derartige „Zucker" und besonders solche, denen außer dem Hydroxyl in Stellung 2 auch noch das in Stellung 3 genommen wurde, sehr viel leichter in „Glucoside" (Lactolide) verwandelt werden als echte Zucker, die noch in Stellung 2 und 3 Hydroxyl enthalten. Wir haben damals geschlossen, daß die Hydroxyle in Stellung 2 und 3 der echten Zucker reaktionsverlangsamend auf die Mutarotation der Lactolgruppe und auf die Bildung und Spaltung der

[1]) B. **55**, 158 (1922) und B. **56**, 1052 (1923); A. **443**, 225 (1925) und A. **448**, 48 (1926).

Digitized by Google

Alkyllactolide wirken. Dieselbe Gesetzmäßigkeit gilt, wie unsere Cellodesose und die Lactolide der desoxydierten Cellobiosen zeigen, auch für Disaccharide. Die ausgeprägte Bremswirkung der Hydroxyle in 2 und 3 auf die Lactol- oder Lactolidgruppe in Stellung 1 wird durch die Disaccharidbindung in 4 nicht wesentlich geändert. Die Methyl-cellodesoside (IV) einerseits und die einfacheren Methyl-glucodesoside (VII) andererseits werden durch $n \cdot 10^{-2}$ Salzsäure mit fast gleicher Geschwindigkeit gespalten[1]); ferner werden die Äthyl-cycloacetale der 2,3-Bisdesoxy-glucose nur um 3—4 mal schneller gespalten als das Methyllactolid (V) der 2,3-Bisdesoxy-cellobiose. Die Besetzung des Hydroxyls 4 der Glucose durch einen β-Glucoserest (Cellobiosebindung, Parastellung zur 1-Lactolgruppe) ist also, wenn überhaupt, so jedenfalls von *geringem* Einfluß auf die 1-Lactolidgruppe. Es ist übrigens bemerkenswert, daß die Bremswirkung der Hydroxyle in 2 und 3 in ausgesprochener Weise nur auf die Lactol- oder Lactolidgruppe des eignen Teilzuckers (also in Stellung 1) gerichtet ist. Sie braucht nur auf diese gerichtet zu sein, weil die zweite Lactolidgruppe des Moleküls, die „Cellobiosebindung", ihre eigene Bremsvorrichtung besitzt: die Hydroxyle in 8 und 9. So erklärt es sich, daß beim Übergang vom Methyl-cellobiosid zu den Methyl-cellodesosiden durch die Fortnahme des 2-Hydroxyls ein System geschaffen wird, in welchem ausschließlich die Methyllactolidgruppe, nicht aber die eigentliche Cellobiosebindung reaktiviert ist, so daß man bei der Spaltung mittels stark verdünnter Mineralsäuren (z. B. $^{n}/_{100}$-Salzsäure) in großen Ausbeuten Cellodesose erhalten kann.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir angelegentlichst für die Gewährung von Mitteln.

Cellodesose (2-Desoxy-cellobiose) (II).

Als Ausgangsmaterial diente Cellobial, das nach den Angaben von Bergmann und Schotte[2]) hergestellt wurde.

[1]) B. **55**, 170 (1922).

[2]) M. Bergmann und H. Schotte, B. **54**, 1570 (1921); A. **434**, 86 (1923). Das für die Bereitung von Cellobial verwendete Hexacetyl-

Digitized by Google

Die Überführung in die Desose durch Wasseranlagerung wurde nach dem bei der Gewinnung von Glucodesose aus Glucal aufgefundenen Verfahren[1]) durchgeführt.

12 g reines Cellobial werden mit 60 ccm 2n-Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln bei 0° aufbewahrt. Innerhalb 6—7 Stunden muß alles gelöst sein. Nach einer weiteren Stunde wird zunächst die Hauptmenge der Mineralsäure mit einer wäßrigen Lösung von reinem, krystallisiertem Baryt gebunden, der Rest mit Bariumcarbonat entfernt. Dann erwärmt man kurz auf 60°, filtriert durch ein mit Tierkohle gedichtetes Filter und verdampft unter geringem Druck zur Trockne. Der blasige, amorphe Rückstand wird mit höchstens 30 ccm 96-proc. Alkohol erwärmt bis Krystallisation eintritt. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° beträgt die Menge der abgeschiedenen farblosen Cellodesose bis 7,1 g entsprechend 56 Proc. d. Th. Das Präparat ist schon recht rein.

Zur Analyse wurde noch zweimal durch Aufnehmen in warmer 90-proc. Essigsäure und Abscheidung mit Äther umkrystallisiert, und dann bei 20° und 0,1 mm über Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet. Konstantes Gewicht wurde erst nach verhältnismäßig langer Zeit erreicht.

0,1153 g Subst.: 0,1862 g CO_2, 0,0700 g H_2O. — 0,1162 g Subst.: 0,1877 g CO_2, 0,0722 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_{10}$ (326,18)	Ber.	C 44,15	H 6,80
	Gef.	„ 44,04, 44,05	„ 6,79, 6,95.

Das getrocknete Analysenpräparat ergab bei der optischen Untersuchung:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+ 1{,}92^\circ \times 2{,}2518}{1 \times 1{,}026 \times 0{,}1815} = + 23{,}2^\circ \text{ (in Wasser).}$$

---

cellobial haben wir in bequemer Weise so hergestellt, daß wir nach der bekannten Reduktion der Acetobrom-cellobiose einfach die filtrierte Reaktionslösung in die 10-fache Wassermenge eingossen. Bei mehrstündigem Stehen krystallisierte Hexacetylcellobial in befriedigender Menge aus. Nach einmaliger Krystallisation aus Chloroform und Petroläther war es rein.

[1]) M. Bergmann, H. Schotte und W. Leschinsky, B. 55, 158 (1924).

Digitized by Google

Nach noch ein- und zweimaliger Krystallisation war $[\alpha]_D^{21} = +23{,}1^0$ und $+23{,}6^0$.

Nach 24-stündigem Stehen der wäßrigen Lösungen war in keinem Fall eine Änderung des Drehungsvermögens festzustellen. Dagegen wurde in Pyridinlösung ausgesprochene Mutarotation beobachtet.

0,1595 g getrockneter Cellodesose lösten sich bei 20° in 8,1964 g trockenem Pyridin im Laufe von 40 Minuten völlig auf. Nach weiteren 5 Minuten war $[\alpha]_D = +9{,}82^0$.

2	Stunden	nach	der	Auflösung	war	$[\alpha]_D$	$= +14{,}1^0$
$3^1/_2$	,,	,,	,,	,,	,,	,,	$= +16{,}6$
$6^1/_2$	,,	,,	,,	,,	,,	,,	$= +20{,}0$
9	,,	,,	,,	,,	,,	,,	$= +22{,}6$
12	,,	,,	,,	,,	,,	,,	$= +25{,}1$
23	,,	,,	,,	,,	,,	,,	$= +32{,}3$
34	,,	,,	,,	,,	,,	,,	$= +35{,}8$
48	,,	,,	,,	,,	,,	,,	$= +37{,}8$.

Damit war der Endwert erreicht; denn innerhalb weiterer 28 Stunden trat keine Änderung mehr ein.

Zur quantitativen Bestimmung der Aldehydgruppe diente die Oxydation mit Hypojodit nach Willstätter und Schudel. 0,1510 g Subst. blieben mit 20 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung und 40 ccm $^n/_{10}$-NaOH 15 Minuten stehen. Verbraucht wurden 9,27 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung statt der berechneten 9,26 ccm.

Cellodesose schmeckt süß. Sie bildet ein kleinkrystallines, sandiges, farbloses Pulver. Erst bei 500-facher Vergrößerung ließ unser Präparat drusenförmige Aggregate deutlich erkennen. Die wasserfreie Desose zieht aus feuchter Luft rasch Wasser an. In einem Versuch betrug die Menge etwas mehr als 1 Mol Wasser auf 1 Mol Zucker. Bei ziemlich raschem Erhitzen im Capillarrohr erfolgt von 184° (korr.) an Sinterung und gegen 200° (korr.) lebhafte Gasentwicklung.

In Wasser löst sich die Desose leicht, etwas weniger in Methanol und 90-proc. Essigsäure, noch schwerer in 96-proc. Äthanol und sehr wenig in Äther. Die wäßrige Lösung reduziert in der Hitze kräftig Fehlingsche Lösung, und zwar entspricht 1 g Desose etwa 51 ccm Fehlingscher Lösung. Das Reduktionsvermögen ist also erheblich geringer als bei der Cellobiose [die auf 1 g 153 ccm reduziert.[1])] Der Unterschied zwischen Glucose und Glucodesose ist bei weitem nicht so ausgeprägt.

[1]) Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, 8. Aufl., 1914, S. 430.

Digitized by Google

Die übrigen Eigenschaften der Cellodesose sind bereits in der Einleitung erwähnt, z. B. die leichte Überführung in Methyllactolide durch Methylalkohol in Gegenwart von etwas Chlorwasserstoff:

Methyl-lactolide der Cellodesose.

4 g reine getrocknete Cellodesose wurden mit 200 ccm wasserfreiem Methanol, der 1 Proc. Chlorwasserstoff enthielt, eine Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Bei anfänglichem Umschütteln trat schon nach wenigen Minuten völlige Lösung ein. Das Reduktionsvermögen war jetzt vollständig verschwunden. Nunmehr wurde der Chlorwasserstoff aus der klaren, farblosen Lösung mit Silbercarbonat entfernt, die Lösung von den Silbersalzen filtriert und unter geringem Druck zur Trockne verdampft. Den verbleibenden, schwach gelben Sirup löste man in 40 ccm warmem 95-proc. Methanol und versetzte mit etwa der 5-fachen Menge trocknem Essigester bis zur eben bleibenden Trübung. Nach längerem Stehen, schneller nach Animpfen, schieden sich fest an der Wandung haftende, büschelförmig vereinigte Nädelchen ab, deren Menge durch weiteren Zusatz von Essigester vermehrt werden konnte. Ausbeute 1,6—2 g entsprechend etwa 38—48 Proc. d. Th.

In der Mutterlauge, die ebenso wenig wie die abgeschiedenen Krystalle Fehlingsche Lösung reduzierte, befanden sich weitere Lactolidmengen. Beide Teile enthielten ein Gemisch von Lactoliden und wurden getrennt durch systematische Fraktionierung aufgearbeitet. Hierbei wurden zwei Lactolidpräparate von gleicher Zusammensetzung aber ganz verschiedener Drehung erhalten, die wir durch die Bezeichnung *A* und *B* unterscheiden, solange ihre völlige sterische Einheitlichkeit nicht sicher erwiesen ist. Wir waren bei der schweren Zugänglichkeit des Materials vorerst nicht in der Lage, die Fraktionierung noch weiter fortzusetzen.

Methyl-cellodesosid A: Schmelzp. 169—171° (korr.).

0,1174 g Subst. (getrocknet bei 20° und 0,1 mm über P_2O_5): 0,1982 g CO_2, 0,0750 g H_2O. — 6,630 mg Subst.: 4,429 mg AgJ.

Digitized by Google

$C_{18}H_{24}O_{10}$ (340,20)	Ber.	C 45,86	H 7,11	CH_3O 9,12
	Gef.	„ 46,04	„ 7,15	„ 8,83.

$[\alpha]_D^{22} = +40°$ (in 7-proc. wäßriger Lösung).

Methyl-cellodesosid B: Schmelzp. gegen 220° unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

0,1056 g Subst. (bei 20° und 0,1 mm über P_2O_5 getrocknet): 0,1777 g CO_2, 0,0678 g H_2O. — 6,386 mg Subst.: 4,252 mg AgJ.

$C_{18}H_{24}O_{10}$ (340,20)	Ber.	C 45,86	H 7,11	CH_3O 9,12
	Gef.	„ 45,90	„ 7,18	„ 8,80.

$[\alpha]_D^{20} = -19,9°$ (in 3,5-proc. wäßriger Lösung).

Die Drehung blieb weiterhin und nach mehreren Tagen unverändert. Ein anderes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{18} = -20,1°$ (in 11-proc. wäßriger Lösung.)

Die Lactolide *A* und *B* schmecken schwach süß. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Pyridin, schwer in Essigester und sind fast unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Fehlingsche Lösung wird auch in der Siedehitze nicht reduziert. Alkalische Hypojoditlösung oxydiert nicht. Starke Mineralsäuren führen in der Siedehitze rasch zur Zersetzung unter Braunfärbung und Auftreten eines eigentümlichen Geruchs.

Zur Feststellung der Spaltungsgeschwindigkeit haben wir gleiche Teile der *A*- und *B*-Form gemischt, mit wäßriger Salzsäure auf 100° erhitzt und nach verschiedenen Zeiten Proben mit alkalischer Hypojoditlösung auf freigelegte Aldehydgruppen untersucht. Bei Verwendung einer 80-fachen Menge an $^n/_{100}$-Salzsäure waren nach 15 Minuten 90 Proc., nach 30 Minuten 97 Proc. von *einer* Aldehydgruppe freigelegt. Die präparative Aufarbeitung ergab nahezu 85 Proc. krystallisierte Cellodesose, die durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse, quantitative Bestimmung des Reduktionsvermögens gegen alkalische Hypojoditlösung und des Drehungsvermögens (gef. $[\alpha]_D^{22} = +23,2°$, Gleichgewichtswert in Wasser) sichergestellt wurde. Die hohe Ausbeute beweist, daß sich die Spaltung des Desosids so gut wie ausschließlich auf die Lösung des Methyls beschränkt, daß also die Bindung zwischen dem Glucose- und Glucodesose-Rest kaum angegriffen wird.

Digitized by Google

Verwendet man $^n/_{1000}$-Salzsäure, so wird unser Desosidgemisch bei 100° in 1 Stunde zu etwa 50 Proc. gespalten, arbeitet man dagegen mit $^n/_{10}$-Salzsäure, so ist die Abspaltung des Methyls schon in weniger als 5 Minuten quantitativ vollzogen. Zum Vergleich haben wir mit $^n/_{10}$-Salzsäure die Hydrolyse des β-Methylcellobiosids[1]) unter ähnlichen Versuchsbedingungen geprüft und festgestellt, daß bei 95° in $1^1/_2$ Stunden nur wenige Procent, in $8^1/_2$ Stunden ungefähr 40 Proc. des Lactolidmethyls abgespalten werden. Der Unterschied gegen unsere Methyldesoside ist überzeugend.

ψ-Cellobial-α-methyllactolid (VI).

Als Ausgangsmaterial für seine Gewinnung diente Pentacetyl-ψ-cellobial.[2]) Es wurde mit stark verdünntem methylalkoholischem Chlorwasserstoff lactolisiert, um hinterher die Acetyle mit Baryt abzuspalten.

α-Methyllactolid des Pentacetyl-ψ-cellobials: 10 g Pentacetyl-ψ-cellobial wurden mit der 10-fachen Menge an wasserfreiem Methanol, das 0,25 Proc. Chlorwasserstoff enthielt, 15 Minuten bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei das Reduktionsvermögen völlig verschwand. Die Lösung wurde nach dem Entchloren mit Silbercarbonat unter geringem Druck zur Trockne gebracht und der Rückstand sofort mit Pyridin und Essigsäureanhydrid nachacetyliert. Bei der Aufarbeitung und Umkrystallisation aus Methylalkohol wurde in recht befriedigender Ausbeute reines Pentacetyl-ψ-cellobial-α-methyllactolid in Form farbloser Nädelchen vom Schmelzp. 131,5—132,5° (korr.) erhalten.

0,1035 g Subst.: 0,1967 g CO_2, 0,0572 g H_2O. — 0,1198 g Subst.: 0,2280 g CO_2, 0,0643 g H_2O. — 6,550 mg Subst.: 2,808 mg AgJ.

$C_{23}H_{32}O_{14}$ (532,26) Ber. C 51,86 H 6,06 CH_3O 5,83
Gef. „ 51,83, 51,90 „ 6,18, 6,01 „ 5,66.

Zur Acetylbestimmung wurden 0,2430 g Subst. 20 Stunden bei Zimmertemperatur mit 50 ccm $^n/_{10}$-NaOH aufbewahrt.

Verbraucht waren dann 22,95 ccm anstatt der für 5 Acetyle berechneten 22,83 ccm.

CH_3COO Ber. 40,4 Gef. 40,6.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+ 4{,}74^\circ \times 3{,}6762}{1 \times 1{,}575 \times 0{,}1695} = + 65{,}3^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation war $[\alpha]_D^{21} = + 65{,}4^\circ$.

[1]) B. Helferich und Mitarbeiter, H. 128, 149 (1923).
[2]) M. Bergmann und H. Schotte, B. 54, 1564 (1921).

Digitized by Google

Das α-Methyllactolid löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Essigester und Acetylentetrachlorid, schwerer in Alkohol und Äther, recht schwer in Wasser und besonders in Petroläther. Es addiert in Chloroformlösung rasch Brom. Es schmeckt fade, im Gegensatz zum widerlich bitterem Geschmack des Ausgangsmaterials. Es reduziert heiße Fehlingsche Lösung und alkalische Hypojoditlösung nicht.

Wenn nach der Umsetzung von Pentacetyl-ψ-cellobial mit Methylalkohol nicht nachacetyliert wurde, konnten wir außer dem eben beschriebenen Pentacetat noch ein *Tetracetat* vom Schmelzp. 203—205° (korr.) abscheiden, das durch Acetylabspaltung im Verlaufe der Acetalisierung entstanden sein dürfte. Durch Einführung von Acetyl mittels Essigsäureanhydrid und Pyridin geht es in das eben beschriebene Pentacetat über. Wir glauben auf die genauere Beschreibung verzichten zu können. Schließlich haben wir auch feststellen können, daß neben den beiden α-Lactoliden noch größere Mengen eines oder mehrerer isomerer Lactolide gebildet werden, deren Reindarstellung wir aber noch nicht durchgeführt haben.

α-Methyllactolid des ψ-Cellobials: 4 g des zuvor beschriebenen pentacetylierten α-Lactolids wurden in einer Porzellanflasche in 40 ccm Aceton gelöst und dazu auf einmal die Lösung von 14 g reinem krystalliertem Baryt in 140 ccm Wasser gefügt. Der anfangs entstandene Niederschlag löst sich bei dauerndem Schütteln allmählich auf. Nach 12 Stunden wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, kurz auf 60° erwärmt, filtriert, die Lösungsmittel unter geringem Druck verjagt, noch zweimal mit absolutem Methylalkohol eingedampft und dann dreimal mit je 20 ccm absolutem Methylalkohol ausgekocht. Nach dem Einengen der vereinigten Extrakte auf 20 ccm wurde mit 1 ccm Wasser und mit Äther bis zur entstehenden Trübung versetzt. Nach längerem Stehen oder, wenn geimpft wurde, nach wenigen Minuten begann die Krystallisation prismatischer, oft zu Büscheln vereinigter Nädelchen, deren Menge nach weiterem Ätherzusatz schließlich auf 2,1 g anstieg. Zur Entfernung von etwas Asche wurde mit viel wasserfreiem Essigester ausgekocht. Aus der Lösung krystallisierte das reine α-Lactolid in glänzenden Blättern.

Digitized by Google

0,1002 g Subst. (bei 78° und 0,1 mm über P_2O_5 getrocknet): 0,1787 g CO_2, 0,0630 g H_2O. — 4,322 mg Subst.: 3,098 mg AgJ.

$C_{12}H_{22}O_9$ (322,18)	Ber.	C 48,42	H 6,88	CH_3O 9,63
	Gef.	„ 48,64	„ 7,04	„ 9,47.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+\ 6{,}06^0 \times 2{,}1898}{1 \times 1{,}016 \times 0{,}1342} = +\ 97{,}3^0 \text{ (in Wasser).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus Essigester war $[\alpha]_D^{21} = +97{,}3^0$.

Das trockene Lactolid zieht rasch Wasser an. Bei einem Versuch wurden etwa $1^1/_2$ Mol Wasser aufgenommen. Lufttrocken schmilzt es bei 112—113° (korr.) und schäumt beim Weitererhitzen auf. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, etwas in heißem trocknem Essigester und ist schwer bis unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. In wäßriger Lösung verbraucht es rasch Brom. Fehlingsche Lösung wird auch in der Siedehitze nicht reduziert, jedoch kräftig nach vorherigem kurzem Aufkochen mit $^n/_{100}$-HCl. Starke Mineralsäuren färben dunkel.

Das Lactolid ist außerordentlich empfindlich gegen Säuren. Die quantitative Verfolgung des Spaltungsverlaufs bereitet jedoch einige Schwierigkeit, weil wahrscheinlich die Abspaltung des Methyls durch eine Umlagerung des Restkomplexes kompliziert ist, so daß die Zunahme des Reduktionsvermögens gegen Fehlingsche Lösung und Änderung des Drehungsvermögens von zweifelhaftem Werte in quantitativer Beziehung bleiben, solange der Ablauf des Spaltungsvorganges in allen seinen Folgen nicht genau bekannt ist.

Immerhin genügt die Verfolgung des optischen Drehungsvermögens, um ein *ungefähres* Mindestmaß der Spaltbarkeit festzulegen. So mag z. B. angeführt werden, daß eine Lösung des Lactolids in $^n/_{10000}$-Salzsäure, die zu Beginn im 1 dm-Rohr $\alpha = +\ 3{,}5^0$ zeigte, und die nach 3-stündigem Erhitzen auf 95° mit etwa $\alpha = -\ 0{,}35^0$ den Endwert des Drehungsabfalls zeigte, nach etwa 2 Stunden schon durch den Nullwert der Drehung ging. $^n/_{10000}$-Salzsäure bewirkt also auf jeden Fall schon in der Zeit von wenigen Stunden völlige Spaltung des Lactolids.

α-Methyllactolid der 2,3-Bisdesoxy-cellobiose (V).

Diese Verbindung erhielten wir durch Behandlung des soeben abgehandelten ungesättigten α-Lactolids mit kataly-

Digitized by Google

tisch erregtem Wasserstoff und Palladium als Katalysator.[1]) Als 1 g ungesättigtes Lactolid in 100 ccm Methylalkohol hydriert wurden, war die berechnete Wasserstoffmenge innerhalb 10 Minuten aufgenommen. Die filtrierte Flüssigkeit wurde unter geringem Druck auf 10 ccm eingeengt, 0,5 ccm Wasser und Äther bis zur Trübung zugesetzt. Dann begann bald die Krystallisation farbloser, kurzer Prismen, die durch mehr Äther vermehrt werden konnte. Gesamtausbeute 0,8 g gesättigtes α-Lactolid, das sofort rein war. Schmelzp. 147—148° (korr.).

6,370 mg Subst. (bei 78° und 0,3 mm über P_2O_5 getrocknet): 11,257 mg CO_2, 4,253 mg H_2O. — 7,200 mg Subst.: 5,147 mg AgJ.

$C_{13}H_{24}O_9$ (324,19)	Ber.	C 48,12	H 7,46	CH_3O	9,57
	Gef.	„ 48,20	„ 7,47	„	9,44.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+\ 6{,}55^\circ \times 2{,}2389}{1 \times 1{,}020 \times 0{,}1594} = +\ 90{,}2^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Als dieses Präparat aus Essigester umkrystallisiert wurde, blieb $[\alpha]_D^{21}$ mit $+90{,}4^\circ$ unverändert. Beim 24-stündigen Stehen der wäßrigen Lösung bei Raumtemperatur trat keinerlei Änderung der Drehung ein, bemerkenswert wegen der leichten Spaltbarkeit des Lactolids.

Das Lactolid schmeckt schwach süß mit bitterem Beigeschmack. Es ist hygroskopisch und nahm in einem Versuch an feuchter Luft etwas 1 Mol Wasser auf. Das Lactolid reduziert alkalische Hypojoditlösung nicht, ebensowenig Fehlingsche Lösung bei kurzem Aufkochen. Bromwasser wird allmählich deutlich seines Halogens beraubt. Das Lactolid löst sich leicht in Alkohol und Wasser, weniger in heißem wasserfreiem Essigester, so gut wie gar nicht in Äther, Chloroform und Benzol.

Die Spaltung des Lactolids kann jodometrisch verfolgt werden.

Als 0,1142 g wasserfreies Lactolid in 25 ccm $^n/_{1000}$-Salzsäure gelöst auf 95° erhitzt wurden und in Abständen Proben von je 5 ccm entnommen wurden, verbrauchten sie nach dem Hypojoditverfahren

---

[1]) Hergestellt nach Wieland-Tausz-Putnoky, B. **45**, 489 (1912) und **52**, 1576 (1919).

Digitized by Google

nach 15 Minuten 0,356 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung entsprechend 25-proc. Spaltung; nach 55 Minuten 1,165 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung entsprechend 83-proc. Spaltung.

Die Berechnung ist dabei unter der Annahme erfolgt, daß bei der Spaltung ein Stoff mit *einer* hypojodit-oxydierbaren Aldehydgruppe entsteht. Wir entnehmen die Berechtigung zu dieser Voraussetzung aus der Tatsache, daß wir bisher durch Verschärfung der Spaltungsbedingungen oder durch Verlängerung der Spaltungszeit nicht über einen Hypojoditverbrauch von 100 Proc. hinausgekommen sind.

Über neue Reduktionsprodukte der Zucker;

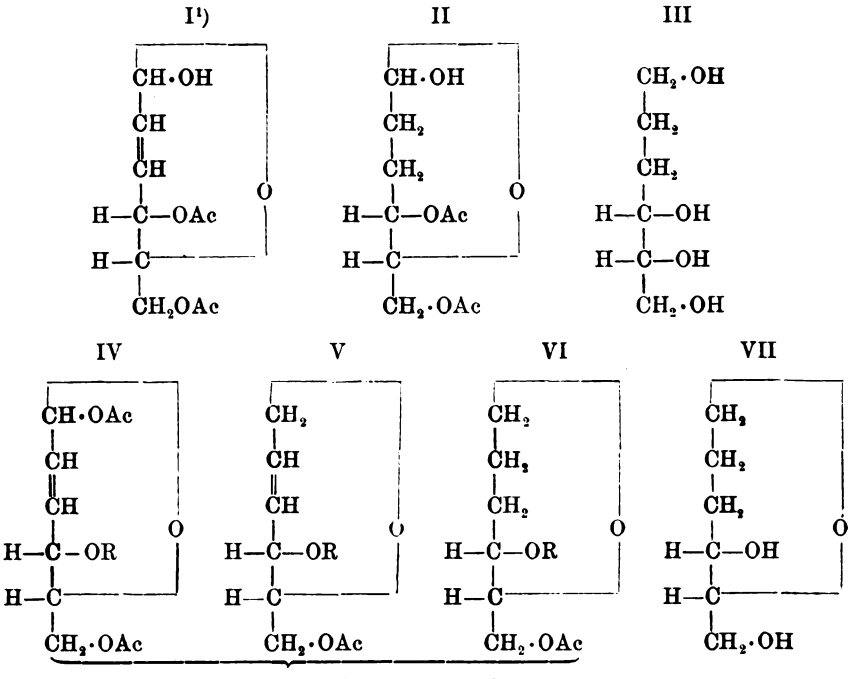
von *Max Bergmann* und *Wilhelm Breuers.*

(12. Mitteilung über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten.)

Diacetyl-ψ-glucal — das sogenannte Diacetylglucal Emil Fischers — nimmt merkwürdigerweise bei der katalytischen Hydrierung 4 Atome Wasserstoff auf.[1]) Man kann den Prozeß, wie M. Bergmann gezeigt hat, in zwei Stufen durchführen.[2]) Hydriert man zuerst in Gegenwart von Palladiummohr, der nach Willstätters Vorschrift bereitet ist, so wird im Diacetyl-ψ-glucal (Formel I) die Doppelbindung hydriert und es entsteht das Diacetat einer 2,3-Bisdesoxyglucose (Diacetyl-dihydro-ψ-glucal, Formel II). Dieses kann nun mit Palladiummohr nach Wieland weiter hydriert werden zum Diacetat des 1,4,5,6-Hexantetrol (III). Während Verbindungen I und II wahrscheinlich als Cycloformen vorliegen, ist mit dem letzten Schritt der Hydrierung, welcher zu III führt, die Sauerstoffbrücke endgültig verloren gegangen.

[1]) E. Fischer, B. 47, 207 (1914). [2]) A. 443, 225 (1925).

Digitized by Google



a) R = Acetyl, b) R = $C_6H_7O_5Ac_1$.

Etwas anders verläuft die Hydrierung, wie wir nun zeigen wollen, wenn man von vornherein Palladiummohr nach Wieland als Katalysator verwendet. Hier werden schon im ersten Reaktionsansatz 4 Wasserstoffatome verbraucht. Die Aldehyd- bzw. Lactolgruppe am Kohlenstoffatom 1 wird dabei in erheblichem Ausmaß so reduziert, daß die Sauerstoffbrücke erhalten bleibt. Außerdem wird die Doppelbindung von 2 nach 3 hydriert. Es entsteht also das Diacetat (VIa) eines Hexantetrol-anhydrids, das durch Barytverseifung leicht in das freie Hexantetrol-anhydrid (VII) zu verwandeln ist.

Bei der eben beschriebenen Hydrierung entsteht als Nebenprodukt in wechselnder Menge das Diacetyl-dihydro-

[1]) Diese Formel wurde bereits A. **443**, 225 (1925) vorgeschlagen, jedoch wurde damals die Spannweite des Sauerstoffringes noch offengelassen.

Digitized by Google

ψ-glucal (II). Wir betrachten es deshalb als Nebenprodukt und nicht als Zwischenprodukt, weil es nach unseren früheren Feststellungen bei der Reduktion mit demselben Katalysator das Diacetat des Hexantetrols III, aber nicht das Acetat VIa des Hexantetrol*anhydrids* liefert. Wir sind also der Meinung, daß unter unseren Versuchsbedingungen bei einem Teil der Moleküle die Lactolgruppe reduziert wird, bevor noch die Lückenbindung zwischen C2 und C3 hydriert wird. Zwar haben wir das als Zwischenprodukt angenommene Diacetyl-hexen-(2,3)-tetrol-anhydrid (Va) nicht beobachtet, aber bei einer Hydrierung des Acetyl-ψ-cellobials, von der alsbald die Rede sein wird, haben wir gelegentlich das analoge Zwischenprodukt (Vb) in Substanz fassen können.

Es verdient noch Erwähnung, daß die Bildung des Diacetyl-hexantetrolanhydrids VIa mit besonders befriedigender Ausbeute vor sich geht, wenn man die Hydrierung nicht mit dem Diacetyl-ψ-glucal, sondern mit der entsprechenden Triacetylverbindung IVa durchführt. In diesem Fall wird Oxyacetyl am Kohlenstoffatom 1 durch Wasserstoff ersetzt.

Wir sind der Meinung, daß in unserem Falle das Verhalten der beiden Palladiummohre bei der Katalyse kein grundsätzlich verschiedenes ist, derart, daß der eine Mohr nur die Reaktion I → II und der andere Mohr nur die Reaktion I → Va → VIa katalysiert. Vielmehr dürfte der verschiedene Verlauf unserer Reaktionsbeispiele dadurch zustande kommen, daß jeder der beiden Katalysatoren, mehrere (und zwar die gleichen) Reaktionen katalysiert daß aber jeder Katalysator eine andere Reaktion bei der Katalyse quantitativ bevorzugt.

Hexantetrol-anhydrid ist ein farbloses Öl, dickflüssig und hygroskopisch wie Glycerin und ohne Reduktionsvermögen. Es ist, wenn unsere Formel mit dem Pyranring zutreffend ist, isomer mit der Cycloform des Oxyacetobutylalkohols[1]), von der es sich nur durch die Stellung eines Hydroxyls unterscheidet.

[1]) M. Bergmann u. A. Miekeley, A. 432, 319 (1923).

Digitized by Google

Die katalytische Reduktion der Lactolgruppe unter Erhaltung der Sauerstoffbrücke ist eine willkommene Bereicherung der präparativen Zuckerchemie. Leider scheint ihr Gelingen stark von der Natur der benachbarten Atomteile abhängig zu sein. Ohne Schwierigkeit haben wir sie bei den 4-Glucosidoderivaten des ψ-Glucals, nämlich dem Pent- und Hexacetyl-ψ-cellobial durchführen können. Auch beim Diacetyl-ψ-arabinal, das wir am Ende dieser Mitteilung beschreiben, tritt sie ein. Dagegen konnte sie beim Acetat des Dihydro-ψ-glucals nicht in beträchtlichem Umfang festgestellt werden; seine katalytische Reduktion geht, wie weiter oben erwähnt, in der Hauptsache andere Wege. Auch bei β-Pentacetylglucose und Acetobromglucose hatten wir keinen Erfolg.

Die katalytische Reduktion des Hexacetyl-ψ-cellobials (IVb) führt in schneller und ziemlich ergiebiger Reaktion zum Pentacetat (VIb) des 4-Glucosido-hexantetrol-anhydrids. Etwas weniger glatt läßt sich dieselbe Reaktion beim Pentacetyl-ψ-cellobial[1]) durchführen. Neben dem Glucosido-anhydrid (VIb) tritt dabei u. a. das Acetat Vb des Glucosido-hexen-(2)-tetrolanhydrid auf. Die Entstehung dieses Stoffes ist deshalb interessant, weil hier der katalytisch erregte Wasserstoff die Lactolgruppe reduziert hat, ohne die Lückenbindung zwischen C2 und C3 anzugreifen. Hydriert man aber die Lückenbindung nachträglich, so entsteht erwartungsgemäß die gesättigte Verbindung VIb.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Gewährung von Mitteln für diese Untersuchung zu ergebenstem Dank verpflichtet.

Versuche.

Hydrierung von Triacetyl-ψ-glucal: Diacetyl-n-hexantetrol-(1,4,5,6)-anhydrid‹1,5› (VIa).

6,5 g Triacetyl-ψ-glucal[2]) wurden, in 100 ccm Eisessig gelöst, bei Gegenwart von 0,8 g Palladiummohr nach Wie-

[1]) Es unterscheidet sich vom Hexacetat IVb durch das Fehlen des Acetyls am Kohlenstoff 1.

[2]) M. Bergmann u. H. Schotte, A. **434**, 99 (1923).

Digitized by Google

land-Tausz-Putnoky[1]) hydriert. Nach 6 Stunden waren statt der unter unseren Versuchsbedingungen für 4 Atome berechneten 1200 ccm Wasserstoff 1030 ccm aufgenommen und die Hydrierung so gut wie beendet. Die vom Katalysator filtrierte Lösung wurde bei 45—50° Badtemperatur zum Sirup eingedampft, nochmals mit absolutem Alkohol eingedampft und fraktioniert. Unter 1 mm Druck gingen bei 135—145° Badtemperatur 4,5 g = 80 Proc. d. Th. eines farblosen Öles von ziemlicher Beweglichkeit über. Rückstand nicht unerheblich. Zur Analyse wurde noch zweimal destilliert. Siedep.$_{0,7\ mm}$ 102—103° bei Badtemperatur 125—130°.

0,2110 g Subst.: 0,4290 g CO_2, 0,1396 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_5$ (216,13)	Ber.	C 55,52	H 7,46
	Gef.	„ 55,46	„ 7,40.

Zur Acetylbestimmung wurden 0,4676 g Substanz mit 65 ccm $^n/_{10}$-NaOH unter anfänglichem öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 18 Stunden waren 43,16 ccm verbraucht statt der für 2 Acetyle berechneten 43,27 ccm.

Ber. CH_3CO 39,79 Gef. CH_3CO 39,70.

$$n_D^{16°} = 1{,}4511\,.$$

Die Substanz löst sich leicht in Wasser, Aceton und Alkohol. Mit starker Salzsäure oder Natronlauge tritt bei längerem Kochen keine Verfärbung ein.

Als Nebenprodukt bei der Hydrierung des Triacetyl-ψ-glucals erhielten wir eine Verbindung, die das *Triacetyl-dihydro-ψ-glucal* sein dürfte. Wir bemerken aber ausdrücklich, daß wir die Verbindung noch nicht zum Vergleich aus dem Diacetat[2]) durch Acetylieren zum Vergleich hergestellt haben. Es bildete bei der Fraktionierung des zuvor beschriebenen Anhydrids die höher siedende Fraktion und ging unter 0,8 mm Druck bei 165—175° Badtemperatur als schwer bewegliches Öl über. Zur Analyse wurde es noch zweimal destilliert. Siedep.$_{1,2-1,5\ mm}$ 150—157°; Badtemperatur 180—190°.

0,1652 g Subst.: 0,3194 g CO_2, 0,0993 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_7$ (274,14)	Ber.	C 52,53	H 6,62
	Gef.	„ 52,73	„ 6,73.

[1]) B. 52, 1573 (1929). [2]) A. 443, 237 (1925).

Digitized by Google

Die Triacetylverbindung löst sich leicht in Chloroform, schwer in Wasser. $n_D^{17^\circ} = 1{,}4545$. Sie verbraucht in Chloroformlösung Brom. Mit 5 n-Salzsäure oder mit 10-proc. Natronlauge tritt in der Siedehitze nur Gelbfärbung, nicht aber die Dunkelfärbung der Glucale (Salzsäure) und ψ-Glucale (Salzsäure, Natronlauge) auf. Fehlingsche Lösung wird in der Siedehitze nicht reduziert.

Hydrierung von Diacetyl-ψ-glucal mit Platinkatalysator.

Dieser Versuch zeigt, daß auch die nicht acetylierte Lactolgruppe des ψ-Glucals katalytisch unter Bildung des cyclischen Hexan-tetrol-anhydrids reduziert werden kann und daß hierfür Platinmohr als Katalysator brauchbar ist.

5 g Diacetyl-ψ-glucal wurden in 100 ccm Eisessig bei Gegenwart von etwa 1 g Platinmohr nach Willstätter[1]) 6 Stunden hydriert, wobei an Stelle von 1080 ccm Wasserstoff (für 4 Atome) 1030 ccm aufgenommen wurden. Die filtrierte Eisessiglösung wurde unter geringem Druck verdampft, mit Wasser aufgenommen, wieder verdampft und unter 0,4 mm fraktioniert, wobei sich unschwer zwei hauptsächliche Anteile abtrennen ließen. Die erste Fraktion war *Diacetyl-hexantetrol-(1,4,5,6)-anhydrid* ⟨1,5⟩ und ging bei nochmaliger Destillation unter 0,4 mm bei 103—106° Innentemperatur als farblose Flüssigkeit von $n_D^{21,5^\circ} = 1{,}4506$ über.

0,1602 g Subst.: 0,3275 g CO_2, 0,1094 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_5$ (216,13)	Ber.	C 55,52	H 7,46
	Gef.	„ 55,76	„ 7,64.

Die Substanz reduzierte alkalische Hypojoditlösung nicht.

Die zweite Fraktion ging unter 0,3—0,4 mm von 140—150° als dickes, etwas gelblich gefärbtes Öl über. Nach der Analyse handelte es sich um Diacetyl-dihydro-ψ-glucal, das als Mischung der möglichen Stereoisomeren (die) von Bergmann früher isolierte Form schmilzt bei 76° vorlag, was die unscharfe Siedegrenze erklärt.

[1]) B. 54, 122 (1921).

Digitized by Google

0,1488 g Subst.: 0,2832 g CO_2, 0,0926 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_6$ (232,13)	Ber.	C 51,70	H 6,95
	Gef.	„ 51,91	„ 6,96.

n-Hexan-tetrol(1,4,5,6)-anhydrid⟨1,5⟩ (VII).

4,5 g Diacetat wurden in 15 ccm Aceton gelöst und mit einer handwarmen Lösung von 12 g reinem krystallisiertem Baryt in 120 ccm Wasser gemischt. Nach vierzehnstündigem Schütteln auf der Maschine wurde der überschüssige Baryt durch Sättigen mit CO_2 entfernt. Die Lösung wurde dann kurze Zeit auf 60° erwärmt, klar filtriert und das Filtrat im Vakuum bei 40—45° Badtemperatur abgedampft. Nach zweimaligem Abdampfen mit wenig absolutem Alkohol wurde mit insgesamt 75 ccm heißem absolutem Alkohol in drei Anteilen ausgezogen. Die vereinigten Filtrate wurden wiederum zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein farbloser, etwas zäher Sirup, der unter 1,2—1,5 mm Druck bei 155—160° Badtemperatur fast ohne Rückstand destillierte. Ausbeute 2 g eines farblosen Öls von der Viscosität des Glycerins. Zur Analyse wurde noch zweimal destilliert. Siedep.$_{1,5\ mm}$ 122°, Badtemperatur 150°.

0,1328 g Subst.: 0,2648 g CO_2, 0,1094 g H_2O.

$C_6H_{12}O_5$ (132,10)	Ber.	C 54,50	H 9,16
	Gef.	„ 54,38	„ 9,22.

$n_D^{20°} = 1{,}4832$.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an. Sie reagiert nicht mit Carbonylreagentien wie Semicarbazid, Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Fehlingsche Lösung wird auch in der Siedehitze nicht reduziert.

Wegen der hygroskopischen Eigenschaften der Verbindung haben wir auf eine Bestimmung des Drehungsvermögens verzichtet. Dagegen haben wir außer der Diacetylverbindung noch eine Reihe von anderen Derivaten hergestellt.

Schwefligsäureester. Er entsteht bei der Behandlung mit Thionylchlorid und Pyridin bei 0° und wird durch Aufnehmen in Tetrachlorkohlenstoff, Waschen mit Bicarbonatlösung und Wasser, Trocknen und Destillieren unter 2 mm als gelbliches Öl vom Siede-

Digitized by Google

punkt 95—101° erhalten. Ein Teil dieses Öles krystallisierte spontan und wurde aus Ligroin in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 99° erhalten.

0,1317 g Subst.: 0,1942 g CO_2, 0,0633 g H_2O. — 0,1048 g Subst.: 0,1378 g $BaSO_4$.

$C_6H_{10}O_4S$ (178,15)	Ber.	C 40,41	H 5,66	S 18,00
	Gef.	„ 40,22	„ 5,38	„ 18,06.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{+ 0{,}54^0 \times 4{,}4791}{1 \times 0{,}1773 \times 1{,}5821} = + 8{,}62^0 \quad \text{(in Acetylentetrachlorid).}$$

Die übrigen öligen Anteile, welche die größere Menge ausmachten, hatten eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie der krystallisierte Teil.

Benzaldehydverbindung. Aus dem Anhydrid mit überschüssigem Benzaldehyd und Zinkchlorid bei 100°, Aufarbeitung durch Aufnehmen in Äther, Waschen mit Wasser, Verdampfen des Äthers, Behandeln des Rückstandes mit Wasserdampf im Vakuum und wiederholte Krystallisation aus einem Gemisch von Aceton und Wasser.

Lange, schmale, stark verfilzte Prismen vom Schmelzp. 137 bis 137,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, ferner ziemlich leicht in Äther, Methanol und Aceton, schwerer in Ligroin.

4,513 mg Subst.: 11,725 mg CO_2, 3,040 mg H_2O.

$C_{13}H_{16}O_3$ (220,13)	Ber.	C 70,87	H 7,33
	Gef.	„ 70,86	„ 7,54.

Die 2-proc. Lösung in Tetrachloräthan hatte im $^1/_2$-dm-Rohr kein erkennbares Drehungsvermögen.

Chlorierung. Sie wurde auf dem Weg über den Schwefligsäureester durch Schmelzen mit Phosphorpentachlorid vorgenommen und führte zu einem Dichlor-n-hexan-diolanhydrid, dem vermutlich die folgende Struktur zukommt.

$$CH_2Cl.CH.CHCl.CH_2.CH_2.CH_2.$$
$$\quad\quad\quad

hydriert, wobei innerhalb 1 Stunde nahezu die für vier Atome berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen war. Als die filtrierte Lösung im Vakuum verdampft und unter Zusatz von absolutem Alkohol nochmals auf etwa 20 ccm verdampft wurde, trat beim Erkalten spontan Krystallisation farbloser, schmaler Prismen ein. Ausbeute 1,1 g, entsprechend 60 Proc. d. Th.

Zur Analyse wurde zweimal aus Essigesterlösung mittels Petroläther abgeschieden.

0,1167 g Subst.: 0,2243 g CO_2, 0,0676 g H_2O.

$C_{22}H_{32}O_{16}$ (504,26)	Ber.	C 52,35	H 6,40
	Gef.	„ 52,42	„ 6,48.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+\ 0{,}90^0 \times 4{,}2381}{1 \times 1{,}583 \times 0{,}1330} = +\ 18{,}1^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Pentacetyl-glucosido-hexantetrol-anhydrid schmilzt bei 133—134° (korr.). Es löst sich ziemlich leicht in Essigester, Eisessig und Pyridin, schwerer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser und besonders in Petroläther. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, und starke Mineralsäuren bewirken keine Verfärbung.

Hydrierung von Pentacetyl-ψ-cellobial.

Sie liefert nebeneinander das eben beschriebene Pentacetat des Glucosido-hexantetrol-anhydrids und das Pentacetat der 2,3-Bisdesoxycellobiose.

Als 5 g Pentacetyl-ψ-cellobial in 100 ccm Eisessig bei Gegenwart von 0,6 g Palladiummohr nach Tausz-Putnoky hydriert wurden, waren nach $^3/_4$ Stunden 380 ccm Wasserstoff aufgenommen und die Aufnahme beendet. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther fraktioniert und die beiden zuvor genannten Produkte erhalten.

Das *Pentacetyl-glucosido-hexantetrol-anhydrid* entsprach der zuvor gegebenen Beschreibung und Zusammensetzung (Gef. C 52,24 und H 6,41). Die Drehung fanden wir hier zu + 18,9 (in Acetylentetrachlorid), also etwas höher als im letzten Abschnitt angegeben (+ 18,1). Wir halten aber den niedrigeren Wert für den maßgebenderen.

Digitized by Google

Die *Pentacetyl-bisdesoxy-cellobiose* bildete kleine, zu Rosetten vereinigte Nädelchen vom Schmelzp. 153—155° (korr.).

4,010 mg Subst. (bei 20° und 12 mm über P_2O_5 getrocknet): 7,460 mg CO_2, 2,200 mg H_2O.

$C_{22}H_{32}O_{14}$ (520,26)	Ber.	C 50,74	H 6,20
	Gef.	„ 50,74	„ 6,14.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+ 1{,}16^0 \times 3{,}5824}{1 \times 1{,}586 \times 0{,}0816} = + 32{,}1^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Ein anderes Produkt, das nach erreichter Konstanz des Schmelzpunktes noch zwei weitere Male umkrystallisiert war, zeigte

$$[\alpha]_D^{20} = + 32{,}5^0.$$

Die Substanz ist leicht löslich in Essigester, Aceton, Benzol, Chloroform, Acetylentetrachlorid, schwerer in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. Fehlingsche Lösung wird auch in der Siedehitze nicht reduziert. Brom wird in Chloroformlösung nicht verbraucht. Starke Mineralsäuren färben in der Hitze nicht dunkel.

Gelegentlich haben wir Pentacetyl-ψ-cellobial mit einem Palladiummohr nach Willstätter-Waldschmidt-Leitz hydriert. Der betreffende Katalysator war besonders träge wirkend und nach 5 Stunden blieb der Wasserstoffverbrauch bei etwa 2 Atomen stehen. Aus diesem Versuch konnten mit 75 Proc. Ausbeute das ungesättigte *Pentacetyl-glucosido-hexentetrol-anhydrid* von der in der Einleitung angegebenen Formel Vb isoliert werden. Es schmolz scharf bei 109 bis 110° (korr.), zeigte $[\alpha]_D^{20} = + 20^0$ in Acetylentetrachloridlösung, addierte Brom in Chloroformlösung und reduzierte Fehlingsche Lösung in der Hitze höchstens spurenweise. Heiße konz. Salzsäure bewirkt keine Verfärbung. Zur Analyse war aus Essigester unter Zusatz von Petroläther krystallisiert.

0,1192 g Subst.: (bei 20° und 0,1 mm über P_2O_5 getrocknet): 0,2294 g CO_2, 0,0644 g H_2O.

$C_{22}H_{30}O_{13}$ (502,24)	Ber.	C 52,56	H 6,02
	Gef.	„ 52,49	„ 6,05.

Bei der Hydrierung in Gegenwart eines wirksamen Palladiummohrs wurden schnell 2 Atome Wasserstoff auf-

Digitized by Google

genommen und das Pentacetat des Glucosido-hexantetrol-anhydrids vom Schmelzp. 133° in guter Ausbeute und von richtiger Zusammensetzung (Gef. C 52,47, H 6,50) erhalten.

Leider ist es uns bei folgenden Versuchen mit Katalysatoren anderer Herstellung nicht mehr gelungen, die Verbindung Vb wieder zu bekommen, so daß wir die oben angegebenen Werte für Schmelzpunkt und Drehung nicht einer nochmaligen Kontrolle unterziehen konnten.

Diacetyl-ψ-arabinal,

$$CH_2.CH(O.COCH_3).CH{=}CH.CH.OCOCH_3.$$
$$\text{└}\!\!\text{———}\!\!\text{———}\!\!\text{———

Synthesen in der hydroaromatischen Reihe;

von *Otto Diels* und *Kurt Alder*.

III. Mitteilung:[1])

(Synthese von Terpenen, Camphern, hydroaromatischen und heterocyclischen Systemen.)

(Mitbearbeitet von den Herren Wolfgang Lübbert, Erich Naujoks, Franz Querberitz, Karl Röhl, Harro Segeberg.)

(Eingelaufen am 8. März 1929.)

Vor etwas über einem Jahre haben wir über die Anlagerung von Chinonen, ungesättigten Aldehyden, ungesättigten Säuren und deren Anhydriden an „Diene" berichtet. Nach unseren Beobachtungen erschien es sicher, daß die neue Reaktion eine überraschend einfache Methode zur Gewinnung zahlreicher hydroaromatischer und heterocyclischer Systeme vorstellt. Darüber hinaus schien sie aber auch berufen, uns eine Deutung für die Bildung so mancher im pflanzlichen und tierischen Organismus auftretender Verbindungen zu geben.

Die Untersuchung ist daher auf ständig erweiterter Basis fortgesetzt worden und hat ein überaus reiches, neues Material erschlossen, das nach den verschiedensten Richtungen hin Interesse verdient.

I. Synthese des Norcamphers und des Norcamphens.

S. v. Hintikka und G. Komppa[2]) ist vor einigen Jahren die Synthese des Norcamphers (III), des „Grundtypus aller wahren Campher" gelungen; aber er ist nach ihrer Methode nur sehr schwer zugänglich, da die Bildung des Pentoceansystems in mehreren umständlichen Phasen verläuft.

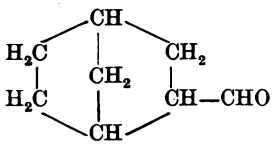
Ein einfacher und bequemer Weg hat sich von dem von uns früher dargestellten Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd (I)[3]) aus geboten.

[1]) I. Mitteilung: A. **460**, 98 (1928). — II. Mitteilung: B. **62**, 554 (1929).

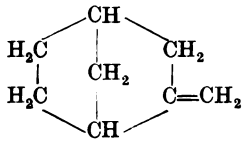
[2]) Annales Academiae Scientiarum Fennicae [A] **10**, Nr. 22, 1—12 (1918). — C. **1918** (II) 369.

[3]) I. Mitteilung, S. 120.

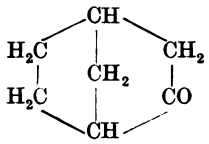
Digitized by Google



I



II

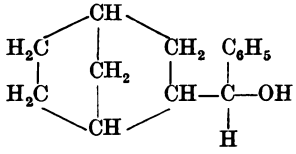


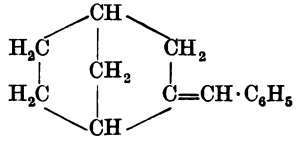
III

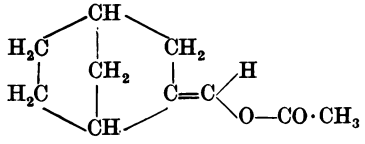
Die ersten Anläufe zur Synthese, die über den entsprechenden Alkohol, das Jodid und die daraus mit Trimethylamin leicht zu gewinnende Ammoniumbase zum Endomethylen-2,5-cyclohexyliden-methan („Norcamphen") (II) und aus diesem durch Ozonspaltung zum Norcampher (III) führen sollten, hatten keinen vollständig befriedigenden Erfolg.

Auch ein zweiter Weg, bei dem aus dem Aldehyd I durch Behandlung mit Phenyl-magnesium-bromid das Carbinol IV und hieraus durch Wasserabspaltung Phenyl-norcamphen (V) als Material für die Ozonspaltung dargestellt wurden, erwies sich als beschwerlich.

Dagegen ließ sich Aldehyd I *leicht und glatt in das Enolacetat des Norcamphenilan-aldehyds* (VI) *überführen und aus diesem durch Spaltung mit Ozon der Norcampher bequem gewinnen.*

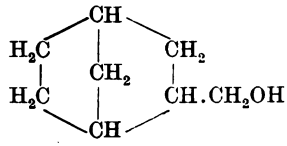
IV 

V 

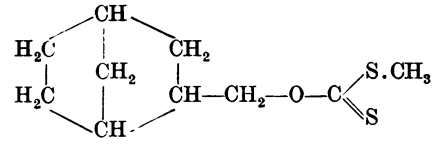
VI 

Die Eigenschaften des interessanten Produktes und seiner Derivate stimmen mit den Angaben von Hintikka und Komppa überein. Da der Camphentypus bei den Untersuchungen und Spekulationen in der Terpenreihe eine wichtige Rolle spielt, schien es von Interesse, den einfachsten Vertreter dieser Reihe, das „Norcamphen" (II), kennenzulernen.

Digitized by Google



VII

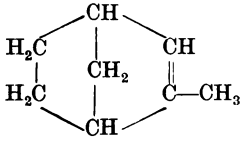


VIII

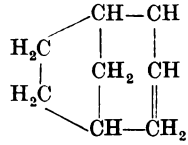
Als Ausgangsmaterial für diese Synthese diente wiederum Aldehyd I, der sich über das Acetat des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohols in den Alkohol selbst (VII) überführen ließ.

Die Abspaltung von Wasser aus diesem zum Norcamphen nach den in erster Linie in Betracht kommenden Methoden bereitete Schwierigkeiten, die sich aber durch Beschreitung des von Tschugaeff[1]) gerade für die hydroaromatische Reihe empfohlenen Verfahrens überwinden ließen. Danach wurde die Natriumverbindung des Alkohols VII mit Schwefelkohlenstoff und Jodmethyl zum entsprechenden Xanthogensäureester (VIII) umgesetzt und dieser durch trockne Destillation in Norcamphen (II), Kohlenoxysulfid und Methyl-mercaptan gespalten.

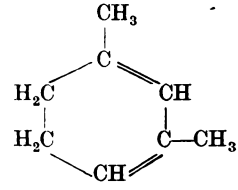
Allerdings war es nicht ausgeschlossen, daß die auf diesem Wege bewirkte Wasserabspaltung aus dem Alkohol VII in anderer Weise verläuft, und man durfte nach sonstigen Erfahrungen[2]) mit der Möglichkeit rechnen, daß sich auch Systeme etwa der folgenden Art bilden können (IX, X, XI):



IX



X



XI

Allein die Bestimmung der Molekularrefraktion und -dispersion[3]) des gewonnenen Kohlenwasserstoffes deuten mit

[1]) B. **32**, 3332 (1899).

[2]) Faworsky u. Borgmann, B. **40**, 4863 (1907). — Demjanow, C. **1903**, I, 828. — C. **1904**, I, 1214. — B. **40**, 4393 (1907). — Wallach, A. **353**, 318 (1907).

[3]) Vgl. den Versuchsteil.

Digitized by Google

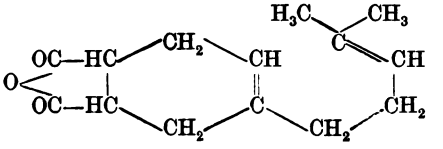
hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß er wirklich Norcamphen (II) vorstellt.

II. Über Myrcen.

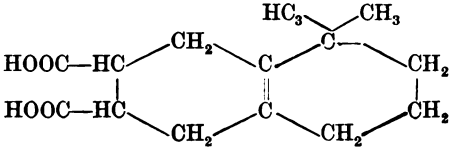
Aus unseren früheren und den heute im folgenden mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß wir in der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an „Diene" ein hervorragendes und bequemes Mittel zur Erkennung echter „konjugierter Doppelbindungen" besitzen.

Auch Myrcen verbindet sich äußerst energisch mit Maleinsäureanhydrid zum Anhydrid der *Isohexenyl-4-cis-Δ^4-tetra-*

XII



XIII

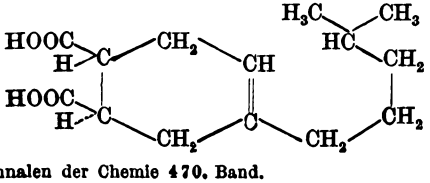


hydro-phtalsäure (XII), wodurch die früher lang umstrittene Struktur des Myrcens eine neue Stütze erhält.

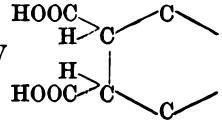
Die dem Anhydrid XII entsprechende Säure wird durch Behandlung mit Bromwasserstoff zur Dimethyl-1,1-oktahydronaphtalin-dicarbonsäure-6,7 (XIII) isomerisiert.

Wird dagegen durch Hydrierung die in der Seitenkette der Verbindung XII liegende Doppelbindung aufgelöst, so wird die sich hierbei bildende Iso-hexyl-4-cis-Δ^4-tetrahydrophtalsäure (XIV) von Säuren lediglich in die trans-Form (XV) umgelagert:

XIV



XV

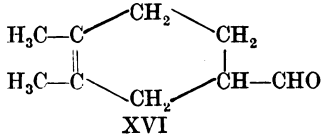


Digitized by Google

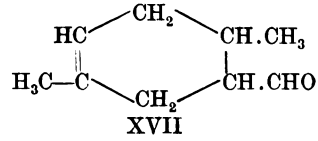
III. Beobachtungen bei der Anlagerung von Acrolein und Crotonaldehyd an Diene.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen scheinen sämtliche „Diene", falls sie echte konjugierte Doppelbindungen enthalten, mit ungesättigten Aldehyden, wie z. B. Acrolein und Crotonaldehyd zu reagieren. Man erhält so mit Leichtigkeit Derivate des Tetrahydro-benzaldehyds, die — je nach der Art der Komponenten — die mannigfaltigste Zusammensetzung besitzen und sich durch Hydrierung in die entsprechenden Abkömmlinge des Hexahydro-benzaldehyds überführen lassen.

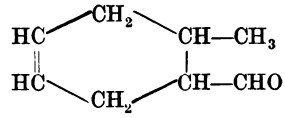
Als einfache Beispiele derartiger Synthesen seien genannt die Bildung von Dimethyl-3,4-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (XVI) — aus Acrolein und 2,3-Dimethyl-butadien —, von Dimethyl-3,6-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (XVII)[1] — aus Crotonaldehyd und Isopren —, sowie von Methyl-6-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (XVIII) — aus Crotonaldehyd und Butadien:



XVI



XVII

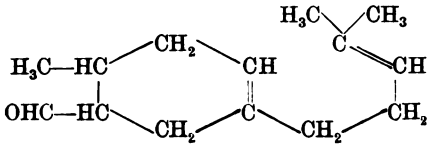
XVIII 

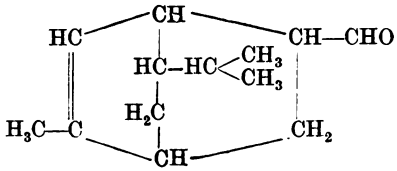
Auch bei komplizierter gebauten Dienen versagt die Reaktion keineswegs. Z. B. treten Myrcen und Crotonaldehyd zum Methyl-6-isohexenyl-3-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (XIX) zusammen, und die Neigung zur Addition ist so groß, daß sich auch α-Phellandren mit Acrolein und Crotonaldehyd verbindet, obwohl hierbei bicyclische Systeme (XX und XXI) mit aus 2 Gliedern bestehenden Kohlenstoffbrücken entstehen:

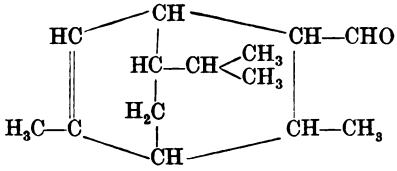
---

[1]) Bei einer Anzahl der durch Anlagerung ungesättigter Aldehyde an „Diene" entstehenden Systeme haben wir bis jetzt nicht geprüft, ob dabei Verbindungen von der durch die Formeln wiedergegebenen Struktur entstehen oder ob die Angliederung des Aldehydmoleküls in umgekehrtem Sinne vor sich geht.

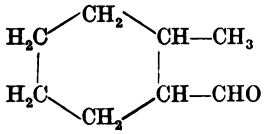
Digitized by Google

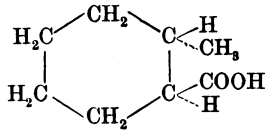
XIX 

XX 

XXI 

Daß sich bei diesen Additionen die Aldehyde an „Diene" in 1,4-Stellung anlagern, ist zwar von vornherein wahrscheinlich, trotzdem haben wir an mehreren Fällen den strengen Beweis dafür erbracht. So zeigt sich z. B., daß der durch Hydrierung des — aus Crotonaldehyd und Butadien gewonnenen — Methyl-6-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyds (XVIII) leicht zugängliche Hexahydro-o-toluyl-aldehyd (XXII) sich an der Luft zu einer Säure oxydiert, die sich durch ihre Eigenschaften sowie durch die ihres Anilids und Amids als identisch mit der von Sernow[1]) und Zelinsky[2]) beschriebenen trans-Hexahydro-o-toluylsäure (XXIII) erweist.

XXII 

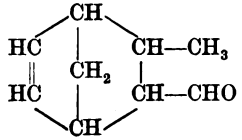
XXIII 

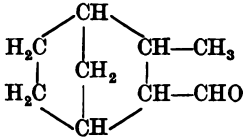
Interessante Beobachtungen wurden bei der Anlagerung von Crotonaldehyd an Cyclopentadien gemacht. Hierbei erhält man nämlich den gebildeten Endomethylen-2,5-methyl-6-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (XXIV) als Gemisch seiner cis-

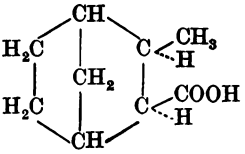
[1]) B. 32, 1173 (1899). [2]) B. 41, 2679 (1908).

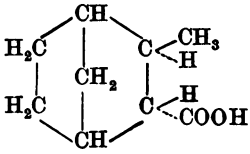
Digitized by Google

und trans-Form. Die beiden Formen lassen sich über ihre Semicarbazone trennen und in reinem Zustande gewinnen. Durch Hydrierung der Semicarbazone entstehen die Semicarbazone der beiden Endomethylen-2,5-methyl-6-hexahydrobenzaldehyde (XXV), die sich gleichfalls rein darstellen und durch Oxydation in die beiden raumisomeren Endomethylen-2,5-hexahydro-o-toluylsäuren (XXVI) und (XXVII) überführen lassen.

XXIV 

XXV 

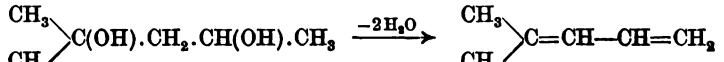
XXVI 

XXVII 

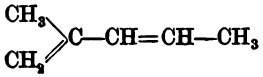
Das nähere Studium dieses Anlagerungsvorganges hat gezeigt, daß um so mehr trans-Aldehyd gebildet wird, je länger und je höher die Komponenten miteinander erhitzt werden. Der primär entstehende Aldehyd entspricht unzweifelhaft der cis-Form, die sich dann bei höherer Temperatur und längerer Dauer der Reaktion allmählich in die trans-Form umlagert.

IV. Beobachtungen in der Iron-Reihe.

Mit Hilfe unserer neuen Synthese haben wir auch den Versuch gemacht, in die Riechstoffklasse des β-Irons vorzudringen und sind dabei zu beachtenswerten Resultaten gekommen. Wir haben zunächst ein Hexadien, das auf Grund seiner Bildung aus dem Glykol XXVIII die Struktur eines 1,1-Dimethyl-butadiens (XXIX) zu besitzen schien:



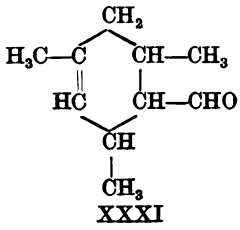
XXVIII XXIX

XXX 

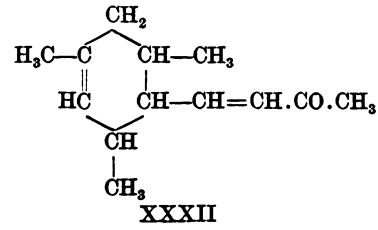
Digitized by Google

durch Anlagerung von Crotonaldehyd in einen Tetrahydro-aldehyd übergeführt, der bei der Kondensation mit Aceton ein Produkt liefert, das dem β-Iron zwar außerordentlich ähnlich, aber doch nicht mit ihm identisch ist. Auf Grund dieser Verschiedenheit haben wir der Frage nach der Konstitution unseres als Ausgangsmaterial dienenden Hexadiens besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Wasserabspaltung aus dem oben erwähnten Glykol (XXVIII) in anderem Sinne verläuft, und daß das dabei entstehende Hexadien als 1,3-Dimethyl-butadien (XXX) aufzufassen ist.

Wir nehmen danach an, daß die Anlagerung von Crotonaldehyd an dieses „Dien" zu einem Trimethyl-tetrahydrobenzaldehyd (XXXI) führt, der sich mit Aceton zu einem „Pseudo-iron" (XXXII) kondensiert:

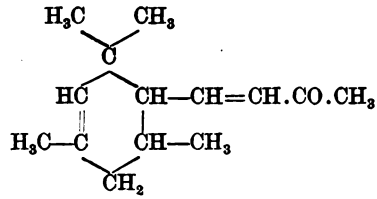


XXXI



XXXII

XXXIII



In derselben Weise läßt sich Crotonaldehyd auch an 1,1,3-Trimethyl-butadien addieren, wobei ein Aldehyd entsteht, der, mit Aceton kondensiert, ein Methyl-β-iron (XXXIII) liefert.

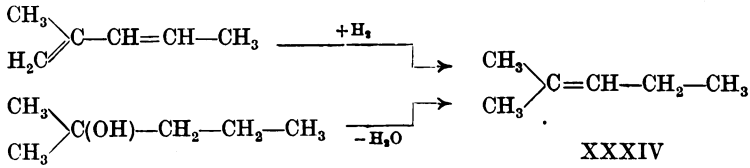
V. Charakterisierung der Hexadiene.

Die Auffassung des vermeintlichen 1,1- als 1,3-Dimethyl-butadien (XXX) ergibt sich aus folgenden Beobachtungen und Erwägungen: Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs

Digitized by Google

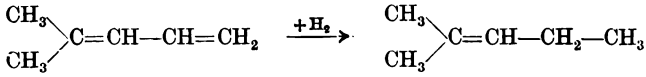
mit Permanganat treten nebeneinander Ameisensäure und Essigsäure auf, und unter den Produkten der Oxydation mit Ozon läßt sich Methyl-glyoxal bzw. Brenztraubensäure feststellen.

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt ferner der Kohlenwasserstoff glatt zwei Atome Wasserstoff auf und geht in ein Hexen (XXXIV) über, das sich durch seine Eigenschaften, sowie durch die eines daraus leicht zu gewinnenden Chlor-nitrosits und Nitrosats als identisch mit einem Produkte erweist, das von L. Jawein[1]) aus Dimethyl-propyl-carbinol durch Wasserabspaltung gewonnen worden ist:



XXXIV

Chlor-nitrosit und Nitrosat des Hexens sind von Ipatiew[2]) beschrieben. Nun würde sich zwar unter der — allerdings nicht wahrscheinlichen — Voraussetzung, daß die Hydrierung des Hexadiens nicht in 1,4-, sondern in 3,4-Stellung verläuft, auch von einem 1,1-Dimethyl-butadien das Jaweinsche Hexen (XXXIV) herleiten lassen:



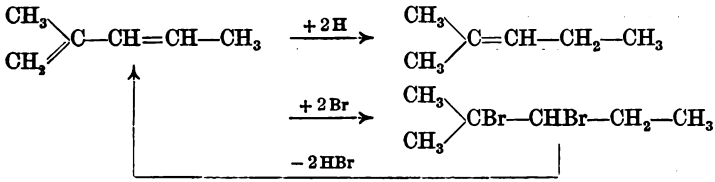
so daß der Beweis für die Struktur des Hexadiens, auf diese Weise geführt, noch lückenhaft ist.

Auf folgendem einfachen Wege gelang es uns, ihn einwandfrei zu erbringen: Das Hexen (XXXIV) läßt sich mit Brom in ein Dibromid verwandeln, aus dem durch Behandlung mit Chinolin 2 Moleküle Bromwasserstoff abgespalten werden. Das hierbei gebildete Hexadien ist identisch mit dem für die Hydrierung verwendeten Ausgangskohlenwasserstoff. Diese Be-

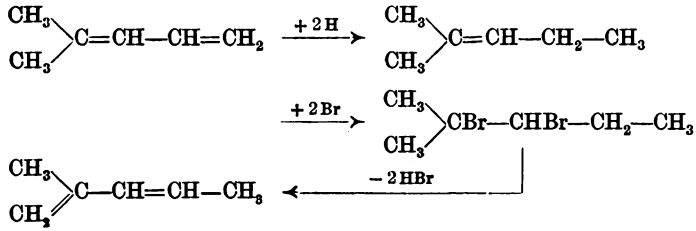
[1]) A. **195**, 254 (1879). [2]) C. **1899**, II, 177, 178.

Digitized by Google

ziehungen sind unter der Voraussetzung, daß der letztere dem Strukturbilde XXX entspricht, ohne weiteres zu erwarten:



Nimmt man aber an, daß das Ausgangs-dien die Zusammensetzung eines 1,1-Dimethyl-butadiens besitzt und leitet das daraus bei der Hydrierung entstehende — mit dem Jaweinschen Kohlenwasserstoff identische — Hexen durch Anlagerung von Wasserstoff in Stellung 3,4 ab, so müßte natürlich das durch Addition von Brom und darauffolgende Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff entstehende Dien vom Ausgangskohlenwasserstoff verschieden sein, was nicht der Fall ist:



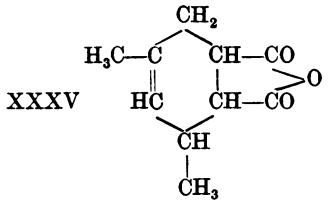
Bei diesen Untersuchungen hat sich zur schnellen und einwandfreien Feststellung der Identität bzw. Verschiedenheit der Diene Maleinsäure-anhydrid als ausgezeichnetes Mittel bewährt.

1,3-Dimethyl-butadien (XXX) und Maleinsäure-anhydrid reagieren miteinander unter Bildung des schön krystallisierenden Dimethyl-3,5-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrids (XXXV), und zwar erhält man dieses nach dem eben auseinandergesetzten sowohl aus dem „Ausgangs-dien", wie auch aus dem Kohlenwasserstoff, der aus diesem durch Hydrierung, Anlagerung von Brom und Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff entsteht.

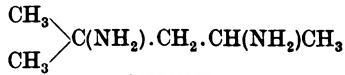
Die neue Charakterisierungsmethode hat ferner den

Digitized by Google

exakten Beweis dafür erbracht, daß auch der von C. Harries[1]) durch Destillation des 2-Methyl-2,4-diamino-pentan-phosphats (XXXVI) gewonnene Kohlenwasserstoff C_6H_{10} die Struktur des 1,3-Dimethyl-butadiens besitzt.



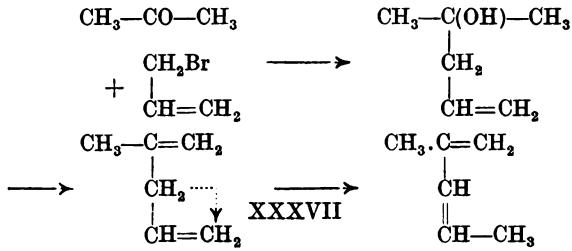
XXXV



XXXVI

Das gleiche hat sich für den von Kyriakides[2]) aus Äthylidenaceton und Methyl-magnesium-jodid synthetisierten Kohlenwasserstoff feststellen lassen.

Es ist dann endlich noch von Saytzew[3]) aus Aceton und Allyl-bromid ein Kohlenwasserstoff dargestellt worden, für den man auf Grund seiner Entstehung:



XXXVII

Formel XXXVII als wahrscheinlich annehmen konnte. Es hat sich indessen gezeigt, daß auch er die Struktur des 1,3-Dimethyl-butadiens besitzt. Es liegt dies offenbar daran, daß, wie man auch sonst beobachtet hat, im Typus des Di-vinyl-methans ein Wasserstoffatom der mittelständigen Methylengruppe an das Ende der Kette wandert, und daß sich hierdurch die eine Doppelbindung aus der 1,2- in die 2,3-Stellung verschiebt.

Auch die anderen Diene — es seien von ihnen nur noch genannt: Isopren, Piperylen, 1,4- und 2,3-Dimethyl- sowie

[1]) B. **34**, 302 (1901).

[2]) Journ. Am. chem. soc. **36**, 662 (1914); C. **1914**, I, 1928.

[3]) A. **185**, 156 (1877); Ljubarski, C. **1900**, II, 29; J. pr. [2] **62**, 567.

Digitized by Google

1,1,3-Trimethyl-butadien — lassen sich in bequemster Weise durch Anlagerung an Maleinsäure-anhydrid charakterisieren, wie im Versuchsteil gezeigt wird.

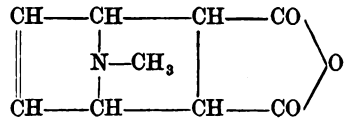
Wir besitzen also in dieser neuen Reaktion ein Mittel zum Nachweis konjugierter Doppelbindungen, das wegen seiner Indifferenz wegen der schönen Eigenschaften der Reaktionsprodukte und wegen der Leichtigkeit, mit der die Reaktion verläuft, in Zukunft eine wichtige Rolle spielen dürfte.

VI. Anlagerung heterocyclischer Diene an Maleinsäure-anhydrid.

Daß durch die Einlagerung von Hetero-atomen in die Systeme cyclischer Dien-kohlenwasserstoffe das Bild bei der Addition von Maleinsäure-anhydrid oder anderen ungesättigten Verbindungen ein mannigfaltigeres wird, läßt sich voraussehen. Aber es unterliegt keinem Zweifel, daß Anlagerungen in derselben Weise wie bei den Dien-kohlenwasserstoffen auch bei heterocyclischen Dienen stattfinden.

So gelingt es, aus N-Methyl-pyrrol und Maleinsäureanhydrid zu einem charakteristischen Produkte zu gelangen, das in seiner Struktur (XXXVIII) eine gewisse Ähnlichkeit mit den Tropa-alkaloiden verrät.

XXXVIII



Ebenso vermögen auch, wie wir an anderer Stelle[1]) mitgeteilt haben, Furan und Dimethyl-furan mit Maleinsäureanhydrid nach Art der einfachen Diene zusammenzutreten und hierbei in Verbindungen überzugehen, die wegen ihrer Beziehungen zum Cantharidin von Interesse sind.

VII. Schlußbetrachtungen.

Es bedarf keiner näheren Begründung, worin die Bedeutung der im vorhergehenden kurz umrissenen Resultate

[1]) B. 62, 554 (1929).

Digitized by Google

unserer Untersuchungen für die reine Chemie nach der wissenschaftlichen wie nach der praktischen Seite liegt.

Es sei aber auch darauf hingewiesen, daß das von uns gewonnene, umfangreiche Material nicht minder wertvoll für die moderne physikalisch-chemische Forschung sein dürfte. So wird es, um nur einen Punkt hervorzuheben, interessant sein, sobald unsere Kenntnisse über die Größe der Dipolmomente organischer Moleküle etwas weiter fortgeschritten sind, als es bis jetzt ist, die „Diensynthesen" in ihrer Abhängigkeit von dieser offenbar außerordentlich wichtigen Größe systematisch zu studieren.

Vor allem aber scheint es uns von hohem Interesse, daß die Leichtigkeit, mit der nach unseren neuen Synthesen Terpene, Campher und Alkaloide, hydroaromatische und heterocyclische Systeme von größter Mannigfaltigkeit entstehen können, uns den Weg weist, den offenbar die Natur beschreitet, um viele Stoffe des pflanzlichen und tierischen Organismus aufzubauen. Sie wird sich hierbei nicht selten auch noch der besonderen, ihr zur Verfügung stehenden Hilfsmittel, in erster Linie der mannigfaltigsten Katalysatoren bedienen, und es wird gewiß lohnend sein, beim weiteren Ausbau der „Diensynthese" auch diesem Gesichtspunkt Rechnung zu tragen.

Die Untersuchung wird nach den verschiedensten Richtungen hin fortgesetzt, und wir richten an die Fachgenossen nochmals die dringende Bitte, uns das von uns erschlossene Gebiet zur weiteren Durchforschung zu überlassen.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sprechen wir für mehrfach gewährte Unterstützungen unseren verbindlichsten Dank aus.

Versuche.

I. Norcampher und Norcamphen.

Semicarbazon des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyds.

Das Semicarbazon des monomeren Aldehyds zeigt anfänglich den früher angegebenen Schmelzpunkt von 142°. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wird der Schmelzpunkt bei 160,5° kon-

Digitized by Google

stant. Da auch aus reinstem Material zuerst stets das niedrig schmelzende Semicarbazon erhalten wird, dürfte hier wahrscheinlich ein Fall von Dimorphie vorliegen, wie sie zuerst von Tiemann bei Semicarbazonen häufiger beobachtet worden ist.[1])

Trimerer Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd.

Beim Stehen im Eisschrank verwandelt sich reiner Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd[2]) innerhalb mehrerer Tage in ein Trimeres. Dieses bildet nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril schöne weiße Krystalle, die beim Erhitzen nach kurzem Sintern bei 178—179° schmelzen.

4,631 mg Subst.: 13,180 mg CO_2, 4,01 mg H_2O.

$(C_8H_{12}O)_3$	Ber.	C	77,42	H	9,68
	Gef.	,,	77,62	,,	9,69.

0,2915 g Subst.: 20 g Benzol; $\Delta = 0{,}203$.

Ber. $M = 372$ Gef. $M = 366$.

enol-Norcamphenilanaldehyd-acetat (VI).

5 g Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd werden mit 7,5 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat etwa 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann in Wasser gegossen, ausgeäthert und bis zur neutralen Reaktion mit sodahaltigem Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein Öl, das nach geringem Vorlauf fast vollständig bei 109—111° unter 16 mm Druck übergeht.

4,937 mg Subst.: 13,090 mg CO_2, 3,74 mg H_2O. — 4,800 mg Subst.: 12,700 mg CO_2, 3,65 mg H_2O. — 0,4517 g Subst.: 16,25 g Benzol: $\Delta = 0{,}859$.

$C_{10}H_{14}O_2$	Ber.	C	72,29	H	8,43	Mol.-Gew.	166
	Gef.	,,	72,34, 72,20	,,	8,48, 8,51	,,	165.

Semicarbazon des Norcamphers.

3 g Acetat werden in 3 g Benzol gelöst, mit 1 g Wasser versetzt und durch einen lebhaften Ozonstrom während 3 bis 4 Stunden zersetzt. Das klare Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen. Der Äther hinterläßt beim Abdampfen ein Öl, das durch kurze Erwärmung zersetzt wird und bei der

[1]) B. **31**, 822 (1898). [2]) A. **460**, 98 (1928).

Digitized by Google

Destillation unter 15 mm zum größeren Teile bei 75—80° übergeht. Aus der alkoholischen Lösung des Öles läßt sich das Semicarbazon des Norcamphers in üblicher Weise bequem darstellen. Es schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 196 bis 197° und wird in einer Ausbeute von etwa 1 g gewonnen.

4,619 mg Subst.: 9,765 mg CO_2, 3,31 mg H_2O. — 4,940 mg Subst.: 10,420 mg CO_2, 3,46 mg H_2O. — 2,752 mg Subst.: 0,602 ccm N (23°, 755 mm). — 1,842 mg Subst.: 0,405 ccm N (23°, 755 mm).

$C_8H_{13}ON_3$	Ber.	C 57,48	H 7,8	N 25,15
	Gef.	,, 57,68, 57,70	,, 8,03, 7,84	,, 25,05, 25,18.

Norcampher (III).

Zur Zersetzung des Semicarbazons wird dieses mit der gleichen Menge Oxalsäure vermischt und im Wasserdampfstrom der Norcampher abdestilliert. Dieser setzt sich im Kühler fest ab, wird jedoch allmählich unter Wasser ölig. Aus der wäßrigen Lösung wird das Öl ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt dann der Norcampher in glänzenden, weißen Krystallen und läßt sich durch Sublimation leicht reinigen. Er schmilzt bei 91—92°. [Hintikka und Komppa geben den Schmelzpunkt des Norcamphers mit 93—94°, seines Semicarbazons mit 196,5—197,5° an.]

4,908 mg Subst.: 13,635 mg CO_2, 3,98 mg H_2O. — 4,694 mg Subst.: 13,010 mg CO_2, 3,78 mg H_2O.

$C_7H_{10}O$	Ber.	C 76,36	H 9,09
	Gef.	,, 75,81, 75,65	,, 9,08 9,02.

Acetat des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohols.

a) 15 g Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd, gelöst in 35 ccm Eisessig, versetzt mit 5 ccm 10-proc. Platinchlorid- und 11 ccm Impflösung nach Skita, werden in einer Wasserstoffatmosphäre von 3 Atmosphären Druck bei etwa 70° kräftig geschüttelt. Die Reduktion verläuft sehr rasch und in 1 Stunde ist die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt wird nach kräftigem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, die Säure mit Bicarbonat neutralisiert und das ausgeflockte Platin abfiltriert. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt nach dem Abdampfen den Ester als schwach fluorescierendes Öl, das unter 13 mm bei

Digitized by Google

103—104° siedet. — Der Ester bildet ein wasserklares Öl von angenehmem, an Amylacetat erinnernden Geruch, doch hinterläßt er einen dumpfen Nachgeruch.

4,507 mg Subst.: 11,870 mg CO_2, 3,84 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$	Ber.	C	71,43	H	9,52
	Gef.	,,	71,82	,,	9,53.

b) Aus enol-Norcamphenilan-aldehyd-acetat nach Paal: 10 g des Acetates in Alkohol gelöst, mit 0,2 g Palladiumkolloid versetzt und unter Normaldruck bei Zimmertemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, bilden unter Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff in kürzester Zeit das Acetat des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohols.

Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohol (VII).

Eine Lösung von 28 g des im vorigen Abschnitt beschriebenen Esters in 25 ccm 40-proc. methylalkoholischer Kalilauge und 10 ccm Wasser wird 3 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird dann das Verseifungsprodukt in Äther aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers destilliert der ungefärbte, schwer flüssige Rückstand im Vakuum unter 10 mm Druck bei 101 bis 102° fast vollständig über. — Der dickflüssige Alkohol hat einen charakteristischen Geruch, der gleichzeitig an Amylalkohol und Pfefferminz erinnert.

4,641 mg Subst.: 13,050 mg CO_2, 4,66 mg H_2O. — 4,463 mg Subst.: 12,520 mg CO_2, 4,44 mg H_2O.

$C_8H_{14}O$	Ber.	C	76,19	H	11,11
	Gef.	,,	76,69, 76,51	,,	11,24, 11,13.

Beim Erhitzen des Alkohols mit *Phenyl-iso-cyanat* tritt glatte Umsetzung ein. Das Reaktionsprodukt erstarrt in der Kälte zu einer weißen, krystallinischen Masse, die das *Phenyl-urethan* des Alkohols darstellt. Der Schmelzpunkt des durch zweimalige Umkrystallisation aus mittelsiedendem Ligroin gereinigten Produktes liegt bei 118—119°.

5,201 mg Subst.: 13,980 mg CO_2, 3,48 mg H_2O. — 1,910 mg Subst.: 0,098 ccm N (22°, 759 mm). — 4,233 mg Subst.: 0,218 ccm N (21,5°, 769 mm).

$C_{15}H_{19}O_2N$	Ber.	C	73,47	H	7,75	N	5,71
	Gef.	,,	73,31	,,	7,49	,,	5,93, 6,05.

Digitized by Google

Endomethylen-2,5-hexahydro-benzyl-jodid.

12 g Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohol werden mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure (1,96) unter kräftigem Turbinieren 3 Stunden auf 110—120° erhitzt. Das Produkt wird nach reichlichem Wasserzusatz ausgeäthert und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Natriumbicarbonat und Natriumthiosulfat über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verjagen des Äthers hinterbleibt das Reaktionsprodukt als leicht flüssiges Öl, das im Vakuum unter 14 mm Druck bei 107—109° übergeht. Die Ausbeute an dem reinen Jodid beträgt 18,5 g. Es stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von etwas dumpfem Geruch dar.

0,1289 g Subst.: 0,1288 g AgJ.

$C_8H_{13}J$ Ber. J 53,79 Gef. 54,03.

Endomethylen-2,5-hexahydro-benzyl-trimethyl-ammoniumjodid.

7 g Jodid werden mit 10 g einer 50-proc. benzolischen Trimethylamin-lösung 12 Stunden auf 120° erhitzt. Dabei scheidet sich das Ammonium-jodid als dicker weißer Niederschlag ab. Zur Zersetzung des gleichzeitig entstandenen Trimethylamin-hydrojodides wird dieser mit Kalilauge übergossen, 24 Stunden sich selbst überlassen und dann durch Umkrystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt. Das Produkt bildet glänzende, dicke Nadeln und schmilzt bei 266—267°.

4,820 mg Subst.: 7,945 mg CO_2, 3,26 mg H_2O. — 5,322 mg Subst.: 8,745 mg CO_2, 3,50 mg H_2O. — 4,421 mg Subst.: 0,177 ccm N (17°, 749 mm). — 3,223 mg Subst.: 1,378 mg J.

$C_{11}H_{22}NJ$	Ber.	C 44,76		H 7,46		N 4,74	J 43,03
	Gef.	,, 44,95, 44,82		,, 7,57, 7,36		,, 4,64	,, 42,76.

Endomethylen-2,5-hexahydro-benzyl-dimethylamin.

Das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Ammoniumsalz wird durch 2—3stündige Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd (etwa 2—3fache der berechneten Menge) in wäßriger Suspension in die Ammoniumbase übergeführt. Das abgeschiedene Jodsilber wird mit dem überschüssigen Silberoxyd abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Die trockne Destillation des Rückstandes liefert das Endomethylen-2,5-hexahydro-benzyl-dimethylamin als leicht flüssiges Öl, das nach wiederholter Destillation bei 182° siedet.

Mit einer wäßrigen Pikrinsäurelösung gibt die Base ein schön krystallisierendes **Pikrat**, das nach 2—3maligem Umkriystallisieren aus Alkohol bei 172° schmilzt.

5,061 mg Subst.: 9,320 mg CO_2, 2,75 mg H_2O. — 4,820 mg Subst.: 8,870 mg CO_2, 2,60 mg H_2O. — 2,940 mg Subst.: 0,364 ccm N (20°, 760 mm). — 2,482 mg Subst.: 0,309 ccm N (20°, 760 mm).

Digitized by Google

$C_{16}H_{22}O_7N_4$	Ber.	C 50,26	H 5,76	N 14,66
	Gef.	„ 50,22, 50,20	„ 6,08, 6,04	„ 14,42, 14,51.

Xanthogensäureester des Endomethylen-2,5-hexahydrobenzylalkohols (VIII).

3,5—4 g Natrium werden mit 20 g Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohol in etwa 20 g trocknem Toluol zusammengegeben und vorsichtig 20 Stunden lang im Sieden erhalten. Zu dem festen hellgelben Alkoholat wird nach Entfernung des überschüssigen Natriums und Hinzufügen von 50—60 ccm absolutem Äther in kleinen Portionen etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff gegeben. Die entstandene Lösung des Natriumsalzes der Xanthogensäure wird mit der berechneten Menge Methyljodid in der Kälte versetzt und nach Beendigung der Reaktion noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Wasserzusatz hebt man die obere Schicht ab und verdampft Äther und Toluol. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert, wobei der reine Xanthogensäureester unter 15 mm bei 182° als leicht flüssiges hellgelbes Öl übergeht.

Norcamphen (II).

Wird der im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Xanthogensäureester unter normalem Druck erhitzt, so zersetzt er sich bei 200—220°. Es destilliert dabei ein hellgelb gefärbtes, sehr übel riechendes, leicht flüssiges Öl ab. Dieses wird in Äther aufgenommen und des öfteren mit Wasser und Soda gewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Äthers hinterbleibt der noch stark verunreinigte Kohlenwasserstoff. Durch häufiges Destillieren über Natrium erhält man ihn schließlich vollkommen rein.

Norcamphen ist außerordentlich leicht flüchtig, stark lichtbrechend und siedet bei 123° (755 mm).

3,940 mg Subst.: 12,730 mg CO_2, 4,16 mg H_2O. — 4,551 mg Subst.: 14,720 mg CO_2, 4,76 mg H_2O.

C_8H_{12}	Ber.	C 88,07	H 11,92
	Gef.	„ 88,16, 88,16	„ 11,82, 11,71.

Das spezifische Gewicht beträgt $d^{13}_4 = 0{,}8789$.

Digitized by Google

Molekularrefraktion.

	Mol.-Refr. α	Mol.-Refr. β	Mol.-Refr. $\beta - \alpha$
Ber.	34,70[1])	35,31	0,61
Gef.	34,64	35,28	0,64

Nitroso-chlorid des Norcamphens.

1 ccm Norcamphen in 1,75 ccm Amylnitrit gelöst, wird in der Kälte mit 1 ccm rauchender Salzsäure tropfenweise versetzt. Innerhalb von 10 Minuten erstarrt fast die ganze Masse. Sie wird sofort abgesaugt und aus Essigester umkrystallisiert. Glänzende weiße Krystalle vom Schmelzp. 125°.

5,211 mg Subst.: 10,550 mg CO_2, 3,33 mg H_2O. — 2,738 mg Subst.: 0,189 ccm N (20°, 754 mm). — 3,279 mg Subst.: 0,665 mg Cl.

$C_8H_{12}ONCl$	Ber.	C 55,33	H 6,92	N 8,07	Cl 20,44
	Gef.	,, 55,31	,, 7,17	,, 7,98	,, 20,28.

Phenyl-endomethylen-2,5-cyclohexyl-carbinol (IV).

Zu einer stark gekühlten ätherischen Lösung von Phenylmagnesium-bromid — aus 4,6 g Magnesium, 30 g Brombenzol und 140 ccm absolutem Äther — werden unter gutem Rühren 20 g Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd in Äther tropfenweise hinzugefügt. Zur völligen Umsetzung wird die Lösung 24 Stunden in der Kälte sich selbst überlassen. Die Zersetzung des gebildeten Additionsproduktes wird in der Weise bewirkt, daß man die Lösung langsam in gut turbinierte 35-proc. Eis-Schwefelsäure einträgt. Die Ätherlösung hinterläßt beim Verdampfen das Reaktionsprodukt als Öl, das im Vakuum destilliert wird. Dabei geht das Carbinol nach einem beträchtlichen Vorlauf, der unter 20 mm bis etwa 160° aufgefangen wird, konstant bei 162—165° über. — Die Ausbeute beträgt 15 g.

Phenyl-endomethylen-2,5-cyclohexyliden-methan (V).

12 g des im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen Alkohols werden mit der $1^1/_2$fachen Menge Kaliumbisulfat im

[1]) In die berechneten Werte von 34,70 und 35,31 sind die von Wallach im Durchschnitt für semicyclische Doppelbindungen zu erwartenden 0,6 Einheiten Exaltation eingesetzt.

Digitized by Google

vorgewärmten Bade auf 190° erhitzt, wobei die Wasserabspaltung sofort einsetzt. Nach einer halben Stunde wird mit Wasser aufgenommen und sorgfältig ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit sodahaltigem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und hinterläßt beim Verdampfen des Äthers ein Öl, das unter 15 mm fast vollständig bei 145—147° übergeht. — Der Kohlenwasserstoff ist ziemlich leicht flüssig und stark lichtbrechend. — Zur Analyse wurde er zweimal über Natrium destilliert.

4,634 mg Subst.: 15,495 mg CO_2, 3,62 mg H_2O. — 4,671 mg Subst.: 15,630 mg CO_2, 3,65 mg H_2O. — 0,2649 g Subst.: 14,94 g Benzol, $\Delta = 0{,}501°$.

$C_{14}H_{16}$	Ber.	C 91,30	H 8,7	Mol.-Gew. 184
	Gef.	„ 91,19, 91,26	„ 8,74, 8,74	„ 180,5.

II. Kondensation von Myrcen mit Maleinsäureanhydrid.

Iso-hexenyl-4-cis-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure (XII).

2 g fein gepulvertes Maleinsäure-anhydrid werden mit 2,7 g Myrcen im Reagenzglas auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Sobald das Anhydrid zu schmelzen beginnt, wird die Wärmezufuhr unterbrochen und durch vorsichtiges Schütteln die Vereinigung der beiden Komponenten herbeigeführt, die sich unter großer Wärmeentwicklung fast explosionsartig vollzieht. Das Reaktionsprodukt, ein kaum gefärbtes, viscoses Öl, wird im Vakuum destilliert, wobei nach einem geringen Vorlauf das neue Anhydrid unter 12 mm bei 202—206° übergeht. Bei guter Kühlung erstarrt das Destillat zu einer Krystallmasse von wachsartiger Beschaffenheit, die nach dem Umkrystallisieren aus viel niedrig siedendem Ligroin weiße, fettige Blättchen vom Schmelzp. 34—35° bildet. Die Aufarbeitung der Mutterlauge liefert noch einen zweiten Anteil des Additionsproduktes. — Die Gesamtausbeute ist quantitativ.

0,1281 g Subst.: 0,3367 g CO_2, 0,0919 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_3$	Ber.	C 71,8	H 7,7
	Gef.	„ 71,7	„ 8,0.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Ver-

Digitized by Google

bindung schon in der Kälte reichlich, in der Wärme spielend löslich.

Zur Überführung in die Säure wird das Anhydrid unter schwacher Erwärmung in 30-proc. Kalilauge gelöst. Versetzt man die gut gekühlte Lösung mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die neue Säure als weiße Krystallmasse quantitativ ab. Bei weniger guter Kühlung erhält man ein öliges Produkt, das erst in der Kälte allmählich erstarrt. — Zur Analyse wurde die Säure dreimal aus Acetonitril umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Sie schmilzt dann bei 122—123°.

0,1684 g Subst.: 0,4120 g CO_2, 0,1201 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_4$	Ber.	C	66,7	H	7,9
	Gef.	,,	66,7	,,	8,0.

Die Säure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in heißem Wasser schwer löslich. Sie reagiert sofort mit Soda-Permanganat und entfärbt Brom in Chloroform.

Nach kurzer Behandlung mit Acetylchlorid bildet sie das Anhydrid zurück.

Dimethyl-1,1-oktahydro-naphtalin-dicarbonsäure-6,7 (XIII).

5 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Säure werden mit 5—6 ccm 35-proc. wäßriger Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bildet nach dem Abkühlen eine krystallinische Masse, die nach Entfernung der Mutterlauge mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Die reine Verbindung schmilzt bei 206—207°. — Zur Analyse wurde sie im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1481 g Subst.: 0,3592 g CO_2, 0,1076 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_4$	Ber.	C	66,7	H	7,9
	Gef.	,,	66,3	,,	8,1.

Die Substanz bildet weiße Krystalle, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht, in kaltem Wasser wenig löslich sind. — *Permanganat* bei Gegenwart von Natriumcarbonat wirkt erst nach mehrstündigem

Digitized by Google

Stehen ein. — Im Gegensatz zur Ausgangssäure wird das neue Produkt auch von *Ozon nicht* angegriffen.

Von siedendem *Acetyl-chlorid* wird es in kurzer Zeit in das *Anhydrid* verwandelt, das sich beim Einengen der Lösung als kompakte, weiße Krystallmasse abscheidet, die zur Reinigung zweimal aus Acetonitril umkrystallisiert wird und dann bei 215—217° schmilzt.

0,1391 g Subst.: 0,3655 g CO_2, 0,0987 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_3$	Ber.	C	71,79	H	7,7
	Gef.	,,	71,66	,,	7,9.

Anhydrid der Isohexyl-4-cis-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure (XIV).

10 g Isohexenyl-4-cis-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid werden in Alkohol gelöst, mit 0,2 g Palladiumkolloid versetzt und bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff unter normalem Druck geschüttelt. In 1—2 Stunden ist die für *eine* Doppelbindung berechnete Wasserstoffaufnahme beendet. Die Lösung wird vom ausgeflockten Palladium befreit, der Alkohol im Vakuum verdunstet und das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert, wobei die ganze Menge unter 11 mm bei 207° übergeht. Bei guter Kühlung erstarrt das Destillat vollständig zu einer Krystallmasse, die aus Petroläther umkrystallisiert, blättchenartige Krystalle vom Schmelzp. 42° bildet.

Zur Analyse wurde die reine Substanz über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

5,202 mg Subst.: 13,515 mg CO_2, 3,93 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_3$	Ber.	C	70,59	H	8,40
	Gef.	,,	70,88	,,	8,45.

Isohexyl-4-trans-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure (XV).

2 g der umzulagernden cis-Säure werden mit überschüssiger, etwa 30-proc. Bromwasserstoffsäure 12 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bildet dann eine Krystallmasse, die, nach Entfernung der Mutterlauge, mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 169—170° schmelzende, weiße Krystallnadeln liefert.

5,001 mg Subst.: 12,140 mg CO_2, 3,88 mg H_2O.

$C_{14}H_{22}O_4$	Ber.	C	66,10	H	8,66
	Gef.	,,	66,20	,,	8,68.

Digitized by Google

Ozonspaltung der Isohexenyl-4-cis-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure. Δ^4-Tetrahydro-benzol-1,2-dicarbon-4-propionsäure.

Eine Lösung von 3 g des aus Myrcen und Maleinsäureanhydrid gebildeten Additionsproduktes in Chloroform wird 3 Stunden ozonisiert. Die Lösung erwärmt sich anfangs schwach, und das entstehende Ozonid scheidet sich bald als farblose, gallertartige Masse ab. Nach dem Abdunsten des Chloroforms wird das Ozonid im Wasserdampfstrom bei absteigendem Kühler zersetzt, wobei in geringer Menge weiße Krystalle übergehen, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 132° schmelzen und in der Flamme heftig verpuffen. (Aceton-superoxyd). Die im Kolben verbleibende, stark sauer reagierende Lösung wird, um möglicherweise vorhandene Aldehydsäuren zu oxydieren, kurze Zeit mit Wasserstoffsuperoxyd erwärmt. Der nach dem Abdunsten des Wassers im Vakuum hinterbleibende Rückstand, ein farbloser, ammoniakalische Silberlösung nicht reduzierender Sirup wird in Äther aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von ungelösten Anteilen und sorgfältigem Trocknen mit Magnesium-sulfat hinterläßt die Ätherlösung beim Eindunsten das Hauptspaltprodukt der Ozonisation als wasserklaren, sauren Sirup, der ohne weiteres nicht zur Krystallisation zu bringen war und deshalb nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz direkt analysiert wurde.

0,1814 g Subst.: 0,3674 g CO_2, 0,1027 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_6$	Ber.	C 54,5	H 5,8
	Gef.	„ 55,2	„ 6,3.

Zur Erhärtung des Ergebnisses wurde das *Bleisalz* der Säure auf folgende Weise dargestellt: Die nach der Oxydation mit Perhydrol gewonnene saure Lösung wird mit Bleiacetat versetzt, wobei sich das Bleisalz der Säure sofort als weiße, körnige Masse abscheidet. Nach dem Abfiltrieren wird es mehrmals mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und schließlich mit Äther gewaschen. Zur Analyse wurde es im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,2227 g Subst.: 0,1926 g CO_2, 0,0403 g H_2O. — 0,2008 g Subst.: 0,1742 g CO_2, 0,0411 g H_2O. — 0,2812 g Subst.: 0,2312 g $PbSO_4$. — 0,1982 g Subst.: 0,1632 g $PbSO_4$.

$C_{22}H_{22}O_{12}Pb_3$	Ber.	C 24,0	H 2,0	Pb 56,5
	Gef.	„ 23,6, 23,7	„ 2,0, 2,3	„ 56,2 56,3.

Digitized by Google

III. Addition von Acrolein und Crotonaldehyd an Butadiene.

Methyl-6-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (XVIII).

5 g Butadien und 13 g Crotonaldehyd werden 4 bis 5 Stunden im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Man destilliert dann den Rohrinhalt im Vakuum und fängt nach einem anfangs aus Crotonaldehyd, dann aus einem Gemisch von Crotonaldehyd und der neuen Verbindung bestehenden Vorlauf, das unter 22 mm bei 75°, unter 38 mm bei 83° übergehende gesondert auf. Hieraus gewinnt man durch nochmalige Destillation den reinen Aldehyd als wasserhelles Öl.

4,911 mg Subst.: 13,850 mg CO_2, 4,38 mg H_2O. — 5,241 mg Subst.: 14,750 mg CO_2, 4,62 mg H_2O.

$C_8H_{12}O$	Ber.	C 77,41	H 9,68
	Gef.	„ 76,92, 76,76	„ 9,98, 9,87.

Der Aldehyd bildet ein bei 168° schmelzendes *Semicarbazon*.

4,411 mg Subst.: 9,615 mg CO_2, 3,26 mg H_2O. — 4,560 mg Subst.: 9,930 mg CO_2, 3,43 mg H_2O. — 2,749 mg Subst.: 0,547 ccm N (22°, 755 mm). — 2,130 mg Subst.: 0,423 ccm N (21°, 755 mm).

$C_9H_{15}ON_3$	Ber.	C 59,7	H 8,3	N 23,20
	Gef.	„ 59,45, 59,40	„ 8,27, 8,42	„ 22,87, 22,92.

Dimethyl-3,6-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (XVII).

8 g Isopren und 12 g Crotonaldehyd werden wie beim vorhergehenden Versuch angegeben, miteinander zur Reaktion gebracht. Bei der Destillation geht auch dieser Aldehyd nach einem aus Crotonaldehyd bestehenden Vorlauf nahezu rein über und wird durch nochmalige Destillation ganz rein erhalten. Sein Siedepunkt liegt unter 25 mm bei 92—93°.

5,169 mg Subst.: 14,790 mg CO_2, 4,72 mg H_2O. — 4,601 mg Subst.: 13,175 mg CO_2, 4,27 mg H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber.	C 78,26	H 10,14
	Gef.	„ 78,04, 78,11	„ 10,37, 10,39.

Das *Semicarbazon* dieses Aldehyds schmilzt bei 179—180°.

5,093 mg Subst.: 11,395 mg CO_2, 3,93 mg H_2O. — 4,984 mg Subst.: 11,175 mg CO_2, 3,82 mg H_2O. — 2,260 mg Subst.: 0,420 ccm N (22°, 755 mm). — 2,373 mg Subst.: 0,441 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber.	C 61,5	H 8,7	N 21,5
	Gef.	„ 61,03, 61,13	„ 8,64 8,58	„ 21,35, 21,27.

Digitized by Google

Trimethyl-2,4,6-Δ^4-tetrahydro-benzaldehyd.

5 g 1,3-Dimethyl-butadien und 10 g Crotonaldehyd werden unter den mitgeteilten Bedingungen zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wird durch wiederholte Destillation im Vakuum im reinen Zustande gewonnen und siedet unter 12 mm bei 81—82°.

5,050 mg Subst.: 14,550 mg CO_2, 4,82 mg H_2O. — 5,210 mg Subst.: 15,000 mg CO_2, 4,96 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber.	C 78,94	H 10,52
	Gef.	,, 78,59, 78,54	,, 10,68, 10,66.

Der Schmelzpunkt des *Semicarbazons* liegt bei 183°.

4,975 mg Subst.: 11,550 mg CO_2, 4,05 mg H_2O. — 4,989 mg Subst.: 11,535 mg CO_2, 4,04 mg H_2O. — 2,658 mg Subst.: 0,475 ccm N (23°, 759 mm). — 2,059 mg Subst.: 0,372 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{11}H_{19}O$	Ber.	C 63,15	H 9,04	N 20,10
	Gef.	,, 63,32, 63,06	,, 9,11, 9,07	,, 20,57, 20,79.

Trimethyl-3,4,6-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd.

8 g 2,3-Dimethyl-butadien und 13 g Crotonaldehyd werden 5 Stunden im Einschlußrohr auf etwa 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mehrere Male im Vakuum fraktioniert und siedet im reinen Zustande unter 12 mm bei 89°. — Der Geruch des Aldehyds ist charakteristisch und leicht stechend.

4,187 mg Subst.: 12,080 mg CO_2, 4,07 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber.	C 78,94	H 10,52
	Gef.	,, 78,70	,, 10,88.

Das *Semicarbazon* schmilzt bei 181°.

4,731 mg Subst.: 10,910 mg CO_2, 3,91 mg H_2O. — 5,212 mg Subst.: 12,080 mg CO_2, 4,31 mg H_2O. — 2,655 mg Subst.: 0,482 ccm N (24°, 757 mm). — 1,935 mg Subst.: 0,349 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{11}H_{19}O$	Ber.	C 63,15	H 9,04	N 20,10
	Gef.	,, 62,86, 63,21	,, 9,37, 9,37	,, 20,78, 20,63.

Crotonaldehyd und 1,1,3-Trimethyl-butadien.

Wird das aus Mesityloxyd und Magnesiumjodmethyl leicht zu gewinnende Dien mit einem Überschuß von Crotonaldehyd 5—7 Stunden auf 180° erhitzt, so läßt sich die neue Verbindung aus dem braun gefärbten Rohprodukt als wasserhelles, angenehm riechendes Öl vom Siedep. 93—95° (18 mm) durch mehrmaliges Fraktionieren herausarbeiten.

5,084 mg Subst.: 14,910 mg CO_2, 4,89 mg H_2O. — 4,969 mg Subst.: 14,430 mg CO_2, 4,76 mg H_2O.

$C_{11}H_{18}O$	Ber.	C 79,5	H 10,8
	Gef.	,, 80,0, 79,2	,, 10,8, 10,7.

Digitized by Google

Methyl-3(4?)-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd.

Die Addition von Acrolein an Isopren vollzieht sich glatt im Einschlußrohr beim Erhitzen der Komponenten auf 100°. Der hierbei in vorzüglicher Ausbeute entstehende Aldehyd, der durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt wird, siedet unter 10 mm bei 63—64°. Sein Geruch ist intensiv blätterartig.

5,090 mg Subst.: 14,425 mg CO_2, 4,30 mg H_2O. — 4,720 mg Subst.: 13,395 mg CO_2, 4,03 mg H_2O.

$C_8H_{12}O$	Ber.	C 77,42	H 9,7
	Gef.	„ 77,31, 77,42	„ 9,5, 9,6.

Das *Semicarbazon* schmilzt bei 146°.

4,732 mg Subst.: 10,310 mg CO_2, 3,52 mg H_2O. — 4,931 mg Subst.: 10,790 mg CO_2, 3,66 mg H_2O. — 2,672 mg Subst.: 0,540 ccm N (21°, 757 mm). — 2,080 mg Subst.: 0,421 ccm N (20°, 757 mm).

$C_9H_{15}ON_3$	Ber.	C 59,66	H 8,3	N 23,2
	Gef.	„ 59,50, 59,68	„ 8,7, 8,8	„ 23,37, 23,48.

Dimethyl-3,4-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (XVI).

Werden molekulare Mengen von 2,3-Dimethyl-butadien und Acrolein im Einschlußrohr etwa 3 Stunden auf 100° erhitzt, so erhält man beim Fraktionieren des Rohrinhaltes im Vakuum den Aldehyd in guter Ausbeute als farbloses, unter 10 mm bei 79° siedendes, intensiv nach Blättern riechendes Öl.

4,898 mg Subst.: 14,000 mg CO_2, 4,39 mg H_2O. — 4,649 mg Subst.: 13,295 mg CO_2, 4,13 mg H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber.	C 78,25	H 10,1
	Gef.	„ 77,99, 78,01	„ 9,94, 10,04.

Der Schmelzpunkt des *Semicarbazons* liegt bei 172°.

5,038 mg Subst.: 11,375 mg CO_2, 3,92 mg H_2O. — 5,033 mg Subst.: 11,390 mg CO_2, 3,94 mg H_2O. — 3,090 mg Subst.: 0,587 ccm N (19°, 752 mm). — 2,455 mg Subst.: 0,461 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber.	C 61,6	H 8,7	N 21,5
	Gef.	„ 61,73, 61,84	„ 8,7, 8,8	„ 21,96, 21,72.

Dimethyl-2,4(3,5?)-Δ^3(Δ^4?)-tetrahydro-benzaldehyd.

Die Synthese dieses Aldehyds vollzieht sich glatt bei etwa 3stündigem Erhitzen molekularer Mengen von 1,3-Dimethyl-butadien mit Acrolein im Einschlußrohr auf 100°. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, die unter 10 mm bei 71—73° siedet und einen starken, grasartigen Geruch besitzt.

Digitized by Google

5,196 mg Subst.: 14,880 mg CO_2, 4,70 mg H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber.	C 78,25	H 10,1
	Gef.	,, 78,14	,, 10,13.

Das *Semicarbazon* schmilzt bei 174°.

5,139 mg Subst.: 11,550 mg CO_2, 3,97 mg H_2O. — 4,971 mg Subst.: 11,210 mg CO_2, 3,90 mg H_2O. — 2,125 mg Subst.: 0,408 ccm N (23°, 747 mm). — 2,300 mg Subst.: 0,442 ccm N (23°, 747 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber.	C 61,54,	H 8,71	N 21,53
	Gef.	,, 61,30, 61,46	,, 8,65, 8,78	,, 21,76, 21,78.

Crotonaldehyd und Myrcen (XIX).

10 g Myrcen und 10 g Crotonaldehyd werden im Einschlußrohr mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches im Vakuum erhält man den neuen Aldehyd als wasserhelles Öl, das unter 12 mm bei 143 bis 144° siedet.

3,111 mg Subst.: 9,305 mg CO_2, 2,92 mg H_2O.

$C_{14}H_{22}O$	Ber.	C 81,07	H 10,68
	Gef.	,, 81,57	,, 10,50.

Acrolein und Myrcen.

Die Addition von Acrolein und Myrcen vollzieht sich glatt beim Erhitzen der beiden Komponenten im Einschlußrohr auf 100°. Der entstehende Aldehyd, der unter 17 mm bei 134—136° siedet, bildet ein farbloses Öl von sehr angenehmem, intensiv fruchtartigem Geruch.

5,335 mg Subst.: 15,860 mg CO_2, 4,97 mg H_2O. — 4,608 mg Subst.: 13,730 mg CO_2, 4,27 mg H_2O.

$C_{13}H_{20}O$	Ber.	C 81,2	H 10,4
	Gef.	,, 81,14, 81,30	,, 10,43, 10,38.

Acrolein und α-Phellandren.

Werden 10 g Acrolein und 22 g α-Phellandren unter den mehrfach beschriebenen Bedingungen miteinander umgesetzt, so gewinnt man bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches im Vakuum den neuen Aldehyd als farbloses Öl von charakteristischem Geruch. Er siedet unter 12 mm bei 128—130°.

5,117 mg Subst.: 15,075 mg CO_2, 4,85 mg H_2O.

$C_{13}H_{20}O$	Ber.	C 80.89	H 10,11
	Gef.	,, 80,35	,, 10,61.

Digitized by Google

Crotonaldehyd und α-Phellandren (XXI).

Die Umsetzung zwischen 10 g Crotonaldehyd und 10 g α-Phellandren unter den üblichen Bedingungen führt zu einem Aldehyd, der unter 18 mm bei 143—144° siedet und im Geruch und Aussehen dem aus Acrolein dargestellten sehr ähnelt.

4,840 mg Subst.: 14,440 mg CO_2, 4,43 mg H_2O. — 4,955 mg Subst.: 14,785 mg CO_2, 4,59 mg H_2O.

$C_{14}H_{22}O$	Ber.	C 81,07	H 10,68
	Gef.	„ 81,36, 81,36	„ 10,24, 10,37.

Zimtaldehyd und 1,3-Dimethyl-butadien.

Werden 14 g Zimtaldehyd mit 20 ccm 1,3-Dimethylbutadien im Druckgefäß 4 Stunden auf 200° erhitzt, so geht das Reaktionsprodukt bei der Destillation im luftverdünnten Raum zunächst zwischen 149—165° (15 mm) über. Durch nochmalige Vakuumdestillation läßt sich der Aldehyd völlig reinigen und siedet dann konstant bei 156—158° (16 mm).

5,087 mg Subst.: 15,725 mg CO_2, 3,92 mg H_2O. — 4,679 mg Subst.: 14,490 mg CO_2, 3,59 mg H_2O.

$C_{15}H_{18}O$	Ber.	C 84,11	H 8,41
	Gef.	„ 84,30, 84,46	„ 8,62, 8,59.

Hexahydro-o-toluyl-aldehyd (XXII).

Die katalytische Reduktion des aus Butadien und Crotonaldehyd leicht zugänglichen Methyl-6-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyds (XVIII) in alkoholischer Lösung mit Palladiumkolloid nach Paal verläuft nur mit sorgfältig gereinigtem Material glatt. Dasselbe gilt für die katalytische Reduktion der Verbindung als Semicarbazon.

Hexahydro-o-toluyl-aldehyd bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von intensivem Pfefferminzgeruch, das unter 11 mm bei 61—62° siedet.

4,719 mg Subst.: 13,190 mg CO_2, 4,78 mg H_2O. — 5,218 mg Subst.: 14,550 mg CO_2, 5,28 mg H_2O.

$C_8H_{14}O$	Ber.	C 76,19	H 11,11
	Gef.	„ 76,24, 76,06	„ 11,34, 11,33.

Das durch Umkrystallisation aus Methylalkohol gereinigte *Semicarbazon* schmilzt bei 155°.

Digitized by Google

4,970 mg Subst.: 10,690 mg CO_2, 4,08 mg H_2O. — 5,080 mg Subst.: 10,950 mg CO_2, 4,20 mg H_2O. — 2,560 mg Subst.: 0,507 ccm N (20°, 759 mm). — 2,027 mg Subst.: 0,398 ccm N (20°, 759 mm).

$C_9H_{17}ON_3$	Ber.	C 59,01	H 9,25	N 22,9
	Gef.	,, 58,62, 58,80	,, 9,18, 9,25	,, 23,03, 22,94.

trans-Hexahydro-o-toluylsäure (XXIII).

2 g Hexahydro-o-toluyl-aldehyd werden mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet und in einer flachen Schale der Luftoxydation ausgesetzt. Nach 1—2 Tagen beginnt die Abscheidung der trans-Hexahydro-o-toluylsäure in Form prachtvoll ausgebildeter, farbloser Krystalle. Nach 3—4 Tagen ist alles völlig erstarrt. — Die Säure wird durch Destillation im Vakuum gereinigt und zeigt dann den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 52°.[1])

4,856 mg Subst.: 11,980 mg CO_2, 4,36 mg H_2O. — 4,829 mg Subst.: 11,930 mg CO_2, 4,36 mg H_2O.

$C_8H_{14}O_2$	Ber.	C 67,60	H 9,86
	Gef.	,, 67,30, 67,39	,, 10,05, 10,11.

Zur sicheren Charakterisierung wurde die Säure über ihr Chlorid in das Anilid[2]) und Amid[3]) übergeführt.

Der Schmelzpunkt des Anilids wurde zu 151° bestimmt (Sernow 153°).

4,891 mg Subst.: 13,825 mg CO_2, 3,81 mg H_2O. — 3,000 mg Subst.: 0,175 ccm N (24°, 751 mm). — 3,238 mg Subst.: 0,188 ccm N (23,5°, 751 mm).

$C_{14}H_{19}ON$	Ber.	C 77,4	H 8,76	N 6,46
	Gef.	,, 77,1	,, 8,72	,, 6,62, 6,60.

Der Schmelzpunkt des *Amids* liegt bei 175—176°.

4,631 mg Subst.: 11,500 mg CO_2, 4,30 mg H_2O. — 4,711 mg Subst.: 11,780 mg CO_2, 4,51 mg H_2O. — 2,628 mg Subst.: 0,227 ccm N (23,5°, 752 mm).

$C_8H_{15}ON$	Ber.	C 68,1	H 10,5	N 9,9
	Gef.	,, 68,21, 68,23	,, 10,47, 10,72	,, 9,84.

Crotonsäure und Butadien.

Wird Butadien mit einem Überschuß von Crotonsäure im Einschlußrohr 3 Stunden auf 150—170° erhitzt, so ge-

[1]) Zelinsky, B. **41**, 2679 (1908).

[2]) Sernow, B. **32**, 1173 (1899). [3]) Gutt, B. **40**, 2065 (1907).

Digitized by Google

winnt man ein Produkt, das bei der Destillation im luftverdünnten Raum nach einem geringen Vorlauf von unverändertem Ausgangsmaterial bei 144—145° übergeht und in der Vorlage zu farblosen Krystallen vom Schmelzp. 68° erstarrt.

5,147 mg Subst.: 12,970 mg CO_2, 3,98 mg H_2O. — 4,961 mg Subst.: 12,500 mg CO_2, 3,86 mg H_2O.

$C_8H_{12}O_2$	Ber.	C 68,57	H 8,57
	Gef.	„ 68,74, 68,73	„ 8,66, 8,71.

Wird die Säure in Sodalösung nach Paal mit Palladiumkolloid reduziert, so geht sie glatt in die oben erwähnte trans-Hexahydro-o-toluylsäure vom Schmelzp. 52° über.

Crotonsäure und 1,1,3-Trimethyl-butadien.

1 Tl. 1,1,3-Trimethyl-butadien wird mit $1^1/_2$—2 Tln. fester Crotonsäure 3 Stunden im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Das Rohprodukt destilliert im Vakuum von 14 mm bei 166—168° und erstarrt in der Vorlage zu farblosen Krystallen vom Schmelzp. 88,5—89°.

5,013 mg Subst.: 13,355 mg CO_2, 4,43 mg H_2O. — 4,831 mg Subst.: 12,860 mg CO_2, 4,30 mg H_2O.

$C_{11}H_{18}O_2$	Ber.	C 72,53	H 9,89
	Gef.	„ 72,63, 72,60	„ 9,89, 9,96.

Crotonsäure und 1,3-Dimethyl-butadien.

Werden 15 g 1,3-Dimethyl-butadien mit 10 g Crotonsäure 3 Stunden im Einschlußrohr auf 180° erhitzt, so erhält man ein Produkt, das unter 14 mm bei 134° siedet und beim Abkühlen zu farblosen Krystallen vom Schmelzp. 98° erstarrt.

4,662 mg Subst.: 12,215 mg CO_2, 3,97 mg H_2O. — 4,970 mg Subst.: 13,025 mg CO_2, 4,27 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$	Ber.	C 71,24	H 9,52
	Gef.	„ 71,50, 71,49	„ 9,53, 9,62.

Sorbinsäure und Maleinsäure-anhydrid.

Verschmilzt man in einem weiten Reagensglas aus Quarz 5 g Sorbinsäure mit 5 g Maleinsäure-anhydrid und erhitzt dann vorsichtig weiter, so setzt nach kurzer Zeit eine heftige, mit lebhaftem Aufwallen verbundene Reaktion ein, und es entsteht als Reaktionsprodukt eine gelblich gefärbte, dicke

Digitized by Google

Flüssigkeit. Beim Kochen mit wenig Wasser geht diese in Lösung, und beim Abkühlen scheiden sich in reichlicher Menge körnige, weiße Krystalle ab, die durch nochmalige Umkrystallisation aus siedendem Wasser gereinigt werden. Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich die Substanz, ohne zu schmelzen, unter Aufschäumen bei 198°.

5,112 mg Subst.: 9,820 mg CO_2, 2,41 mg H_2O. — 4,800 mg Subst.: 9,250 mg CO_2, 2,29 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_6$	Ber.	C 52,62	H 5,26
	Gef.	„ 52,40, 52,28	„ 5,28, 5,34.

Sorbinsäure-äthylester und Maleinsäure-anhydrid.

Werden 5 g Sorbinsäure-ester und 2,5 g Maleinsäure-anhydrid zusammengebracht, so beobachtet man zunächst eine starke Abkühlung. Beim Erwärmen tritt nach kurzer Zeit lebhaftes Aufsieden ein, die Reaktion ist nach wenigen Augenblicken beendigt und beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer kompakten, strahlig krystallinischen Masse, die auf Ton abgepreßt und durch Umkrystallisation aus siedendem Benzol gereinigt wird. — Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 117—118°.

cis- und trans-Endomethylen-2,5-methyl-6-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (XXIV).

8 g Crotonaldehyd werden mit 10 g frisch destilliertem Cyclopentadien 4 Stunden im Einschlußrohr auf etwa 100° erhitzt. Mehrere Portionen werden vereinigt und der Destillation im Vakuum unterworfen; wobei man unter 12 mm Druck folgende 4 Anteile auffängt:

Fraktion I, bis 60°, enthält größtenteils unveränderten Crotonaldehyd.

Fraktion II, von 60—75°, enthält neben geringen Mengen Crotonaldehyd Dicyclopentadien und den Aldehyd des Semicarbazons 1 (vgl. weiter unten).

Fraktion III, von 75—80°, enthält Di-cyclopentadien und ein Gemisch der beiden isomeren Aldehyde.

Fraktion IV, von 80—85°, enthält Di-cyclopentadien und den Aldehyd des Semicarbazons 2.

Die Fraktionen II—IV werden getrennt in Methylalkohol gelöst und mit der annähernd berechneten Menge Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumcarbonat, gelöst in möglichst wenig Wasser, versetzt, wobei

Digitized by Google

zunächst das Dicyclopentadien ausfällt. Bei längerem Stehen scheiden sich die Semicarbazone ab. Sie werden abfiltriert und zuerst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen.

Der Schmelzpunkt des aus Fraktion II stammenden Semicarbazons 1 liegt gewöhnlich bei 150—155°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol ist dieses Semicarbazon rein. Sein Schmelzpunkt liegt bei 158°.

Ebenso läßt sich das aus Fraktion IV erhaltene Semicarbazon 2, dessen Schmelzpunkt zunächst bei etwa 172° liegt, durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol leicht rein erhalten. Der Schmelzpunkt steigt dabei auf 181°.

Aus Fraktion III erhält man ein Gemisch der beiden Semicarbazone 1 und 2, dessen Schmelzpunkt bei etwa 164° liegt. Ihre Trennung gelingt durch mehrmaliges kurzes Auskochen mit wenig Acetonitril, in dem das Semicarbazon 1 bedeutend leichter löslich ist, als das Semicarbazon 2. Nach jedem Auskochen wird schnell abgesaugt und der Schmelzpunkt des Rückstandes bestimmt. Der Prozeß wird so lange wiederholt, bis der Schmelzpunkt auf etwa 170° gestiegen ist. Dann krystallisiert man das Produkt nochmals aus wäßrigem Methylalkohol um und gewinnt so das reine Semicarbazon 2. Durch Abkühlen und Eindunsten des Filtrates erhält man Semicarbazon 1, das sich ebenfalls durch einmaliges Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol völlig rein darstellen läßt.

Allerdings war bei verschiedenen Versuchen das Verhältnis der beiden Aldehyde in den einzelnen Fraktionen wechselnd. Durch Modifizierung der Versuche ließ sich feststellen, daß bei zweistündigem Erhitzen der Komponenten auf 100° fast ausschließlich der cis-Aldehyd, dagegen bei vierstündigem Erhitzen auf etwa 150° fast nur der trans-Aldehyd gebildet wird. Aus diesen Befunden darf gefolgert werden, daß primär der cis-Aldehyd entsteht, der sich dann, gemäß den gewählten Bedingungen, ganz oder teilweise in das Isomere umlagert.

Zur Analyse wurden die beiden Semicarbazone noch zweimal aus siedendem Acetonitril umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Semicarbazon 1. Schmelzp. 158°.

4,577 mg Subst.: 10,540 mg CO_2, 3,22 mg H_2O. — 5,280 mg Subst.: 12,110 mg CO_2, 3,64 mg H_2O. — 3,158 mg Subst.: 0,598 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{10}H_{15}ON_3$	Ber.	C 62,18	H 7,77	N 21,76
	Gef.	„ 62,82, 62,72	„ 7,90, 7,73	„ 22,05.

Semicarbazon 2. Schmelzp. 181°.

5,057 mg Subst.: 11,620 mg CO_2, 3,58 mg H_2O. — 1,961 mg Subst.: 0,365 ccm N (20,5°, 773 mm).

Digitized by Google

$C_{10}H_{15}ON_3$	Ber.	C 62,18	H 7,77	N 21,76
	Gef.	,, 62,68	,, 7,92	,, 22,05

Zur Gewinnung des *freien* Endomethylen-2,5-methyl-6-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyds werden 3 g des Semicarbazons 2 mit der gleichen Menge Oxalsäure im Wasserdampfstrom zerlegt. Das Destillat wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und langsam abdestilliert. Bei der fraktionierten Destillation des Rückstandes im Vakuum geht der leicht stechend riechende Aldehyd unter 45 mm Druck bei 80° als wasserklares Öl über.

5,338 mg Subst.: 15,340 mg CO_2, 4,20 mg H_2O. — 4,798 mg Subst.: 13,850 mg CO_2, 3,79 mg H_2O.

$C_9H_{12}O$	Ber.	C 79,41	H 8,83	
	Gef.	,, 78,87, 78,90	,, 8,81, 8,85.	

cis- und trans-Endomethylen-2,5-methyl-6-hexahydro-benzaldehyd.

I. *Hydrierung von Semicarbazon 1*: 5 g Semicarbazon werden unter gelindem Erwärmen in der gerade ausreichenden Menge Alkohol gelöst, nach dem Abkühlen mit 0,15 g Palladiumkolloid versetzt und bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. In wenigen Minuten ist die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Der Alkohol wird im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Semicarbazon aus Acetonitril umkrystallisiert. Es bildet schöne, weiße Krystalle und schmilzt bei 166,5°.

4,825 mg Subst.: 10,880 mg CO_2, 3,87 mg H_2O. — 5,137 mg Subst.: 11,580 mg CO_2, 4,05 mg H_2O. — 2,158 mg Subst.: 0,399 ccm N (20°, 765 mm). — 2,403 mg Subst.: 0,443 ccm N (21°, 769 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber.	C 61,54	H 8,71	N 21,53
	Gef.	,, 61,54, 61,51	,, 8,98, 8,83	,, 21,70, 21,63.

Hydrierung des Semicarbazons 2. Sie verläuft unter denselben Bedingungen und ebenso glatt, wie die des Smicarbazons 1. Der Schmelzpunkt des hydrierten Semicarbazons liegt bei 174°.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Acetonitril umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

5,039 mg Subst.: 11,360 mg CO_2, 3,93 mg H_2O. — 1,837 mg Subst.: 0,329 ccm N (20°, 773 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber.	C 61,54	H 8,71	N 21,53
	Gef.	,, 61,50	,, 8,73	,, 21,22.

Digitized by Google

Endomethylen-2,5-methyl-6-hexahydro-benzaldehyd (XXV).

trans-Verbindung. Die Zerlegung des *hydrierten* Semicarbazons 2 geschieht in derselben Weise wie die des nicht hydrierten. Der dabei gebildete Aldehyd, der ebenfalls durch einen leicht stechenden Geruch ausgezeichnet ist, geht unter 12 mm Druck bei 90° als wasserklares Öl über. An der Luft oxydiert er sich außerordentlich schnell.

4,772 mg Subst.: 13,720 mg CO_2, 4,43 mg H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber.	C 78,26	H 10,15
	Gef.	,, 78,39	,, 10,30.

cis-Verbindung. Dieser Aldehyd wird durch Spaltung des hydrierten Semicarbazons 1 mit Oxalsäure gewonnen. Er bildet ein farbloses Öl, das unter 23 mm bei 85° siedet.

4,312 mg Subst.: 12,300 mg CO_2, 3,98 mg H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber.	C 78,26	H 10,15
	Gef.	,, 77,80	,, 10,33.

Die beiden Endomethylen-2,5-hexahydro-o-toluylsäuren.

trans-Säure (XXVII). Den über das Semicarbazon gereinigten trans-Aldehyd läßt man in einer offenen Krystallisierschale an der Luft stehen. Bereits nach 1 Tage ist die Flüssigkeit von Krystallaggregaten durchsetzt und nach etwa 3 Tagen ist die gesamte Menge des Aldehyds zur Säure oxydiert. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Acetonitril gewinnt man diese in schönen, blendend weißen Krystallen, die bei 66° schmelzen.

4,921 mg Subst.: 12,610 mg CO_2, 4,06 mg H_2O. — 5,108 mg Subst.: 13,130 mg CO_2, 4,24 mg H_2O.

$C_9H_{14}O_2$	Ber.	C 70,13	H 9,09
	Gef.	,, 69,92, 70,09	,, 9,24, 9,29.

cis-Säure (XXVI). Der ebenso wie der trans-Aldehyd gereinigte cis-Aldehyd wird gleichfalls in einer offenen Schale sich selbst überlassen; aber hier erfordert die Oxydation erheblich längere Zeit. Sobald der Aldehydgeruch nahezu verschwunden ist, was erst in zwei bis drei Wochen eintritt, löst man den Inhalt der Schale in Soda und äthert zur Entfernung nicht saurer Bestandteile zweimal aus. Die Säure wird nun

Digitized by Google

mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt, mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei geht die Säure unter 13 mm Druck bei 136—137° als wasserklares, schwerflüssiges Öl über. Dieses erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt wieder bei Handwärme.

4,560 mg Subst.: 11,700 mg CO_2, 3,84 mg H_2O. — 4,530 mg Subst.: 11,605 mg CO_2, 3,76 mg H_2O.

$C_9H_{14}O_2$	Ber.	C 70,1	H 9,1
	Gef.	,, 70,0, 69,9	,, 9,4, 9,3.

IV. Versuche in der Reihe des Irons.

Kondensation von Methyl-3(4?)-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd mit Aceton.

Man schüttelt 1 Tl. Methyl-3(4?)-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd mit 2 Tln. Aceton und 7—10 Tln. Barytwasser 3 bis 4 Tage lang auf der Maschine, äthert aus und wäscht die Ätherschicht mit Wasser. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt nach dem Abdampfen einen öligen Rückstand, der, im Vakuum fraktioniert, nach einem Vorlauf von unverändertem Aldehyd das Kondensationsprodukt liefert. Es stellt ein wasserklares Öl dar, dessen Siedepunkt unter 12 mm bei 121 bis 122° liegt.

5,079 mg Subst.: 15,030 mg CO_2, 4,46 mg H_2O. — 4,821 mg Subst.: 14,190 mg CO_2, 4,25 mg H_2O.

$C_{11}H_{16}O$	Ber.	C 80,48	H 9,8
	Gef.	,, 80,75, 80,30	,, 9,83, 9,87.

Kondensation von Trimethyl-2,4,6-Δ^4-tetrahydro-benzaldehyd mit Aceton (Pseudo-iron) (XXXII).

20 g des in der Überschrift genannten Aldehyds werden in 25 g Aceton gelöst und mit einer Lösung von 0,15 g Natrium in etwa 3 g absolutem Alkohol versetzt. Nach etwa zweistündigem Stehen wird mit Weinsäure angesäuert, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers

Digitized by Google

der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das schwach gelb gefärbte Kondensationsprodukt siedet unter 20 mm bei 138 bis 139° und wurde durch das *p-Bromphenyl-hydrazon* und das *Thio-semicarbazon* näher charakterisiert.

4,740 mg Subst.: 13,990 mg CO_2, 4,50 mg H_2O.

$C_{13}H_{20}O$	Ber.	C 81,25	H 10,42
	Gef.	,, 80,50	,, 10,62.

p-Brom-phenyl-hydrazon. Wird etwas mehr als die berechnete Menge p-Brom-phenyl-hydrazin in Eisessig gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann das Keton eingetragen, so scheidet sich nach kurzer Zeit das p-Brom-phenyl-hydrazon ab. Es schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 175°.

4,590 mg Subst.: 10,640 mg CO_2, 2,89 mg H_2O. — 5,126 mg Subst.: 11,870 mg CO_2, 3,21 mg H_2O. — 2,190 mg Subst.: 0,152 ccm N (22,5°, 747 mm). — 2,424 mg Subst.: 0,169 ccm N (22,5°, 747 mm). — 2,910 mg Subst.: 0,642 mg Br. — 2,724 mg Subst.: 0,611 mg Br.

$C_{19}H_{25}N_2Br$	Ber.	C 63,15	H 6,93	N 7,76	Br 22,16
	Gef.	,, 63,25, 63,15	,, 7,05, 7,01	,, 7,88, 7,91	,, 22,07, 22,42.

Thio-semicarbazon.[1]) 1 g des Ketons wird in 20 ccm 70-proc. Alkohol mit 0,7 g Thio-semicarbazid $^1/_4$ Stunde gekocht. Das Reaktionsprodukt wird einmal aus Benzol und Ligroin und dann nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt das Thio-semicarbazon bei 187° zu sintern und schmilzt bei 191—192°.[1])

4,441 mg Subst.. 10,295 mg CO_2, 3,48 mg H_2O. — 4,510 mg Subst.: 10,490 mg CO_2, 3,67 mg H_2O. — 2,110 mg Subst.: 0,290 ccm N (19°, 759 mm). — 2,318 mg Subst.: 0,313 ccm N (19°, 759 mm). — 8,072 mg Subst.: 6,90 mg $BaSO_4$. — 8,120 mg Subst.: 7,10 mg $BaSO_4$.

$C_{14}H_{23}N_2S$	Ber.	C 63,39	H 8,68	N 15,84	S 12,08
	Gef.	,, 63,50, 63,73	,, 8,81, 9,14	,, 16,03, 15,73	,, 11,74, 12,00.

Kondensation des Tetramethyl-2,4,6,6-Δ^4-tetrahydro-benzaldehyds mit Aceton (Methyl-iron) (XXIII).

Das Kondensationsprodukt wird analog der im vorangehenden Abschnitte angegebenen Vorschrift durch Kondensation von 2,4,6,6-Δ^4-Tetrahydro-benzaldehyd mit Aceton als farbloses Produkt erhalten. — Mit p-Bromphenyl-hydrazin geht es in ein Hydrazon über, dessen Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methanol bei 155 bis 156° liegt.

[1]) Das p-Brom-phenylhydrazon des β-Irons schmilzt bei 174—175° (Schimmel & Co.), bei 168—170° [Thiemann und Krüger, B. 28, 1757 (1895)], das Thio-semicarbazon bei 181° (Chuit, C. **1904**, I, 281).

Digitized by Google

5,239 mg Subst.: 12,270 mg CO_2, 3,55 mg H_2O. — 5,301 mg Subst.: 12,540 mg CO_2, 3,55 mg H_2O. — 4,658 mg Subst.: 10,920 mg CO_2, 3,08 mg H_2O. — 3,641 mg Subst.: 0,778 mg Br. — 3,411 mg Subst.: 0,719 mg Br. — 3,145 mg Subst.: 0,199 ccm N (23,5°, 762 mm). — 3,145 mg Subst.: 0,196 ccm N (24°, 762 mm).

$C_{20}H_{27}N_2Br$	Ber. C 64,0	H 7,2	N 7,5	Br 21,3	
	Gef. ,, 63,9, 64,5, 64,0	,, 7.6, 7,5, 7,4	,, 7,3, 7,2	,, 21,4, 21,1.	

V. Über 1,3-Dimethyl-butadien.

Oxydation. Sie wurde im wesentlichen nach den von Thiele[1]) bei der Oxydation des Piperylens gemachten Angaben ausgeführt: In zwei 3 Liter-Stöpselflaschen wurden 50 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat, 800 ccm Wasser und 1200 g Eis eingefüllt und dann in einem offenen Röhrchen 3 g des frisch destillierten Kohlenwasserstoffes zugegeben. Die Flaschen wurden sofort verschlossen und bis zum Verschwinden des Eises geschüttelt, über Nacht stehen gelassen und nun die noch rote Flüssigkeit mit Mangansulfat und Soda entfärbt. Es wurde heiß filtriert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand in schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf destilliert. In dem sauren Destillate wurde nach Neutralisation mit Soda die *Ameisensäure* durch Zusatz von Silbernitrat zerstört, vom Niederschlage abfiltriert und aus dem Filtrat das *Silberacetat* in üblicher Weise in den charakteristischen langen Nadeln gewonnen.

5,270 mg Subst.: 3,390 mg Ag, 2,785 mg CO_2, 0,97 mg H_2O. — 5,559 mg Subst.: 3,569 mg Ag, 2,965 mg CO_2, 0,98 mg H_2O.

$C_2H_3O_2Ag$	Ber. C 14,36	H 1,79	Ag 64,66	
	Gef. ,, 14,41, 14,55	,, 2,06, 1,97	,, 64,35, 64,22.	

Dimethyl-3,5-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid (XXXV).

Werden 5 g 1,3-Dimethyl-butadien mit der molekularen Menge Maleinsäure-anhydrid in Benzol versetzt, so tritt nach wenigen Minuten unter starker Erwärmung Umsetzung ein. Nach dem Wiedererkalten wird das Benzol abgedunstet und der dabei verbleibende krystallinische Rückstand zunächst zur Entfernung von unverbrauchter Maleinsäure mit Wasser von 100° behandelt. Dabei schmilzt das Reaktionsprodukt zusammen und erstarrt beim Kühlen in Eis zu einem Krystallkuchen. Das so gewonnene Anhydrid wird nach dem Trocknen auf Ton zweimal aus Ligroin umkrystallisiert. Es bildet farb-

[1]) A. **319**, 226 (1901).

Digitized by Google

lose, außerordentlich feine, voluminöse Krystalle vom Schmelzpunkt 56—57°, die aus Ligroin sich in sehr charakteristischen Formen abscheiden. — *Permanganat* in Sodalösung wird von der Substanz sofort entfärbt.

5,136 mg Subst.: 12,520 mg CO_2, 3,18 mg H_2O. — 5,021 mg Subst.: 12,155 mg CO_2, 3,16 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$	Ber.	C 66,66	H 6,66
	Gef.	„ 66,49, 66,61	„ 6,93, 7,04.

Hydrierung von 1,3-Dimethyl-butadien zu 2-Methyl-2-penten.

Eine alkoholische Lösung von 4,1 g über Natrium destilliertem 1,3-Dimethyl-butadien und 0,1 g Palladiumkolloid wird in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlichem Druck geschüttelt. Nach wenigen Minuten ist die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Das Ende der Reduktion läßt sich trotz der noch verbleibenden Doppelbindung gut erkennen, da die nach Aufhebung der Konjugation noch vorhandene Doppelbindung unter den gewählten Bedingungen kaum angegriffen wird. Nach beendeter Reduktion wird zunächst der Katalysator mit einigen Kubikzentimetern Eisessig ausgeflockt und abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt der Kohlenwasserstoff durch Zusatz von viel Wasser und eventuell etwas Chlornatrium als wasserhelles Öl aus, das nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zum größten Teil bei 64—65° siedet.[1])

Zum Nachweis der Identität des Kohlenwasserstoffes mit 2-Methyl-2-penten wurde das *Chlornitrosit* und das *Nitrosat* in der von Ipatiew[2]) angegebenen Weise dargestellt, mit der Abänderung, daß die sich gleich ausscheidenden Krystalle sofort abgesaugt wurden. Die beobachteten Schmelzpunkte stimmen mit den von Ipatiew angegebenen überein. Die von Klingstedt[3]) beobachtete Differenz im Schmelzpunkt des Nitrosats dürfte auf die Art des Erhitzens zurückzuführen sein.

Der Schmelzpunkt des Chlor-nitrosits wurde zu 78—79°, der des Nitrosats zu 105° (unter Zersetzung) gefunden.

Analyse des Nitrosats: 5,100 mg Subst.: 7,690 mg CO_2, 3,10 mg H_2O. — 4,892 mg Subst.: 7,330 mg CO_2, 2,96 mg H_2O. — 2,112 mg Subst.:

[1]) Vgl. Jawein, A. 195, 254 (1879).
[2]) C. 1899, II, 177. [3]) B. 58, 2369 (1925).

Digitized by Google

0,287 ccm N (21°, 753 mm). — 2,268 mg Subst.: 0,306 ccm N (21°, 753 mm).

Ber.	C 40,91	H 6,82	N 15,91
Gef.	„ 41,15, 40,89	„ 6,81, 6,77	„ 15,62, 15,51.

Rückbildung von 1,3-Dimethyl-butadien über das Dibromid.

2-Methyl-2-penten nimmt in Chloroformlösung glatt die für eine Doppelbindung berechnete Menge Brom auf. Das Dibromid bildet ein wasserklares, schweres Öl, das unter 62 mm bei 94—95° siedet.

Zur Abspaltung des Bromwasserstoffs werden 35 g Dibromid mit 100 g Chinolin vorsichtig am absteigenden Kühler auf etwa 155° erwärmt. Dabei tritt allmählich Umsetzung ein, das Thermometer in der Flüssigkeit steigt auf etwa 170° und der Kohlenwasserstoff destilliert zum Teil ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch etwa 10 Minuten lang auf 180° erhitzt und schließlich alles bis auf 100° (Thermometer im Dampf) abdestilliert.

4 g des so gewonnenen Kohlenwasserstoffs werden in Benzol gelöst und mit 5—6 g Maleinsäure-anhydrid versetzt. Nach kurzer Zeit tritt lebhafte Erwärmung ein. Aus dem nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleibenden Rückstande wird (wie oben näher beschrieben) das Anhydrid der Dimethyl-3,5-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure vom Schmelzp. 56° gewonnen und erweist sich mit dem aus dem Ausgangskohlenwasserstoff erhaltenen Präparate nach Aussehen und Mischprobe identisch.

Charakterisierung des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} von Harries.

1 g des aus 2-Methyl-2,4-diamino-pentan nach Harries[1]) durch trockne Destillation des Phosphats gewonnenen Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} wird mit einer Auflösung von Maleinsäureanhydrid in Benzol versetzt. Die Reaktion vollzieht sich ganz analog der oben beim 1,3-Dimethyl-butadien beschriebenen und führt zu dem gleichen Anhydrid der Dimethyl-3,5-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure vom Schmelzp. 56°. — Mischprobe 56°.

[1]) B. 34, 302 (1901).

Digitized by Google

Der Kohlenwasserstoff C_6H_{10} von Saytzew.[1])

Eine benzolische Lösung des nach Saytzew (aus Allylbromid und Aceton) hergestellten Kohlenwasserstoffs C_6H_{10} und der berechneten Menge Maleinsäure-anhydrid wird 2 bis 3 Tage sich selbst überlassen. Nach dem Abdunsten des Benzols wird der hinterbleibende Rückstand in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet. Das so in geringer Menge erhaltene Additionsprodukt erweist sich durch den Schmelz- und Mischschmelzpunkt (56°) als identisch mit dem oben beschriebenen Anhydrid der Dimethyl-3,5-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure.

Auch die nach der früher mitgeteilten Vorschrift durchgeführte Addition von Crotonaldehyd an den Saytzewschen Kohlenwasserstoff führt zu dem gleichen 2,4,6-Δ^4-tetrahydrobenzaldehyd, dessen Kondensationsprodukt mit Aceton identisch ist mit dem bereits beschriebenen Pseudo-iron.

Charakterisierung des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} aus Äthylidenaçeton und Magnesium-jodmethyl.[2])

Wird eine benzolische Lösung des in der Überschrift genannten Kohlenwasserstoffes mit Maleinsäure-anhydrid umgesetzt, so erhält man ein Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 57°, das nach Aussehen, Verhalten und Mischprobe (56,5°) identisch ist mit dem in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Anhydrid der Dimethyl-3,5-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure.

Charakterisierung weiterer Dien-Kohlenwasserstoffe durch Maleinsäure-anhydrid.

A. *Methyl-butadiene.* 1. *Isopren.* Isopren und Maleinsäure-anhydrid reagieren leicht und glatt miteinander. Das Reaktionsprodukt läßt sich nach der oben gegebenen Vorschrift leicht gewinnen und reinigen. Das so entstehende

[1]) A. **185**, 156 (1877); Ljubarski, C. **1900**, II, 29; J. pr. [2] **62**, 567 (1900).

[2]) Am. Soc. **36**, 662 (1914); C. **1914**, I, 1928.

Digitized by Google

Methyl-5-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid bildet — aus Ligroin krystallisiert — glänzende, weiße, bei 63—64° schmelzende Krystalle.

2. *Piperylen* [1-Methyl-butadien]. Das Additionsprodukt krystallisiert aus Ligroin in rein weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 62°. Seiner Struktur nach ist es als Methyl-6-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid aufzufassen.

B. *Dimethyl-butadiene.* 1. *1,3-Dimethyl-butadien.* Das Additionsprodukt ist bereits beschrieben. Es stellt weiße, voluminöse Krystalle vom Schmelzp. 56° dar.

2. *2,3-Dimethyl-butadien* gibt als Additionsprodukt Dimethyl-4,5-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid vom Schmelzpunkt 78—79°. Es bildet weiße, glänzende Krystalle von ungewöhnlicher Schönheit.

3. 6 g *1,4-Dimethyl-butadien*, dargestellt nach C. Reiff[1]) und C. Harries[2]) werden mit 7,5 g Maleinsäure-anhydrid in benzolischer Lösung zusammengebracht. Der Beginn der Reaktion macht sich durch deutliche Erwärmung der Lösung bemerkbar. Nach 24 Stunden wird das Benzol zuerst an der Luft, dann im Vakuum bei Zimmertemperatur abgedunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse wird zur Entfernung des unveränderten Maleinsäureanhydrids mit Wasser von 100° behandelt. Sie schmilzt dabei zu einem Öl zusammen, das beim Kühlen in Eis wieder erstarrt. — Aus Ligroin umkrystallisiert, erhält man das Additionsprodukt in langen Krystallnadeln, die bei 95—96° schmelzen. — Das Anhydrid läßt sich aus heißem Wasser unzersetzt umkrystallisieren.

4,490 mg Subst.: 11,040 mg CO_2, 2,72 mg H_2O. — 4,912 mg Subst.: 12,035 mg CO_2, 2,99 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$	Ber.	C 66,70	H 6,70
	Gef.	„ 67,16, 67,05	„ 6,79, 6,84.

C. *Trimethyl-butadien.* Man versetzt 1,1,3-Trimethyl-butadien mit einer benzolischen Lösung von Maleinsäureanhydrid und läßt die Reaktionsflüssigkeit 2—3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Den nach dem Verjagen des Ben-

[1]) B. **41**, 2744 (1908). [2]) A. **395**, 243 (1913).

Digitized by Google

zols und des unverbrauchten Kohlenwasserstoffes hinterbleibenden krystallinischen Rückstand schüttelt man mit kaltem Wasser bis zur Auflösung von nicht umgesetztem Maleinsäure-anhydrid lebhaft durch, saugt das dabei ungelöst gebliebene krystalline Additionsprodukt ab und krystallisiert es nach dem Trocknen aus mittelsiedendem Ligroin um. — Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 49°.

Addition von Maleinsäure-anhydrid an N-Methyl-pyrrol (XXXVIII).

5 g fein pulverisiertes Maleinsäure-anhydrid werden in der auf 1 Mol. berechneten Menge N-Methyl-pyrrol suspendiert. Bei längerem, energischem Umschütteln geht das Anhydrid allmählich unter Abkühlung und Orangefärbung in Lösung. Nach 3—4tägigem Stehen beginnt die Lösung farblose, körnige Krystallaggregate abzuscheiden, die im Verlauf von mehreren Tagen die ganze Reaktionsmasse durchsetzen. Nach 10—14 Tagen wird das Rohprodukt durch Abpressen auf Ton von einer öligen Verunreinigung befreit und 1—2mal aus Methylal umkrystallisiert. Man erhält dabei prächtige, massive, farblose Krystalle, die bei 98—99° schmelzen. — Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert.

5,068 mg Subst.: 11,235 mg CO_2, 2,14 mg H_2O. — 4,872 mg Subst.: 10,770 mg CO_2, 2,19 mg H_2O. — 3,058 mg Subst.: 0,196 ccm N (18,5°, 769 mm). — 2,960 mg Subst.: 0,192 ccm N (21°, 774 mm).

$C_9H_9O_3N$	Ber.	C 60,34	H 5,00	N 7,80
	Gef.	„ 60,48, 60,29	„ 4,73, 5,03	„ 7,59, 7,67.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Petroläther und Ligroin schwer löslich.

Digitized by Google

Die Konstitution des Cellulose-xanthogenates;

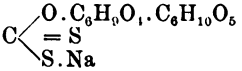
von *Th. Lieser.*

II. Mitteilung.[1])

[Aus dem Chem.-Techn. Laboratorium der Techn. Hochschule München.]

(Eingelaufen am 14. März 1929.)

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde gezeigt, daß dem primären Natrium-cellulose-dithiocarbonat die Zusammensetzung



zugeschrieben werden muß. Hiernach reagieren also bei der Viscosereaktion je 2 $C_6H_{10}O_5$ mit einer Hydroxylgruppe. Die weitere Aufgabe war nun, festzustellen, welche der drei vorhandenen Hydroxylgruppen der Cellulose, zwei sekundäre und eine primäre, die Viscosereaktion eingeht.

Die Hauptschwierigkeit der neuen Untersuchung lag wie bei der früheren in der außerordentlichen Unbeständigkeit des Natrium-cellulose-dithiocarbonates. Es wurde daher zuerst versucht, von stabileren Derivaten des Xanthogenates auszugehen. Am geeignetsten erschien das Disulfid[2]) der folgenden Zusammensetzung:

Dieser Körper ist unbegrenzt haltbar, und es bestand die Hoffnung, die freien Hydroxyle durch geeignete Reste abdecken zu können, ohne daß die Xanthogenatgruppe abgespalten würde. Diese Hoffnung erfüllte sich nicht. Bei den zahlreichen Methylierungsversuchen resultierten selbst unter den schonendsten Bedingungen schwefelfreie oder sehr schwefelarme Produkte.

[1]) 1. Mitteilung: A. 464, 43 (1928). [2]) A. 464, 47 (1928).

Digitized by Google

Nachdem dieser Weg nicht zum Ziele führte, wurde der umgekehrte Weg eingeschlagen und versucht, den unbeständigen Xanthogenatrest durch eine stabilere Gruppe, zweckmäßig durch Alkyl, zu ersetzen. Jodmethyl und Dimethylsulfat schieden aus, weil sie auch bei vorsichtiger Handhabung die freien Hydroxyle veräthern. Es blieb das Diazomethan. Diazomethan wirkt, wie der Modellversuch zeigte, auf die freien Hydroxyle der Cellulose kaum ein.[1]) Es bestand daher die Aussicht, bei der Einwirkung von Diazomethan auf Cellulose-xanthogenat nur die in Zerfall befindliche Dithiocarbonatgruppe durch Alkyl ersetzen zu können. Bei der folgenden Versuchsanordnung konnte in fast quantitativer Reaktion die Dithiocarbonatgruppe durch Metall ersetzt werden.

Das wie früher beschrieben[2]), mit absolutem Methanol gereinigte faserförmige primäre Natrium-cellulosedithiocarbonat wurde in kaltem Methanol aufgeschwemmt und unter Rühren bei Eiswasserkühlung ein großer Überschuß an Nitroso-methyl-urethan[3]) aus einem Tropftrichter zufließen gelassen. Wie früher festgestellt[4]), unterliegt das Cellulose-xanthogenat bei Gegenwart von absolutem Methanol bei mehrstündiger Dauer langsam der Hydrolyse. In diesem fortwährenden Stadium des Zerfalls macht das entstehende methylalkoholische Natrium aus Nitroso-methyl-urethan Diazomethan frei, das an den Celluloserest herantritt und ihn absättigt. Bei außerordentlich großem Überschuß von Diazomethan verläuft die Methylierung in 4—5 Stunden fast quantitativ, wobei die Faserform der ursprünglichen Baumwolle erhalten bleibt. Der entstehende Körper ist gemäß den obigen Überlegungen und gemäß seiner durch die Analyse bestätigten Zusammensetzung in der Haupt-

[1]) Vgl. Geake u. Nierenstein, H. 92, 150 (1914); L. Schmid, B. 58, 1963 (1925); M. Nierenstein, B. 58, 2615 (1925).

[2]) A. 464, 49 (1928).

[3]) Hrn. Prof. K. H. Meyer und der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen verdanke ich die gütige Anfertigung der erforderlichen großen Menge Nitroso-methyl-urethan.

[4]) A. 464, 50 (1928).

Digitized by Google

sache als *Monomethyl-dicellulose* $(C_6H_{10}O_5).(C_6H_9O_4.OCH_3)$ anzusprechen. Das neue Cellulosederivat quillt in Natronlauge und ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Unter den üblichen Bedingungen geht es die *Viscosereaktion nicht ein.*

Die weitere Aufgabe bestand nun darin, die Stellung des Methoxyls in der Monomethyl-dicellulose zu ermitteln. In dieser Absicht wurde das Cellulosederivat der Hydrolyse mittels Schwefelsäure unterworfen, wodurch ein Gemenge von Glucose und Monomethyl-glucose erhalten wurde. Aus diesem Gemisch ließ sich die Glucose durch Gärung mittels Hefe quantitativ entfernen, da die Monomethyl-glucose, wie der Modellversuch ergab, nicht gärfähig ist. Die erhaltene Monomethyl-glucose ist ein fast farbloser Sirup, der bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Methylglucose ergibt unter den üblichen Bedingungen *kein Osazon.* Hiernach ist sie als *2-Methylglucose* anzusprechen. Das Hydrazon der Methylglucose wurde in wohlkrystallisiertem Zustand erhalten. — Es sei erwähnt, daß die 6-Monomethyl-glucose von Helferich unter den üblichen Bedingungen ein Osazon ergibt.[1])

Der endgültige Beweis, daß die neue Methylglucose das Methoxyl in 2-Stellung trägt, wurde erbracht durch die Synthese des 2-Methylglucose-phenylhydrazons und dessen Identifizierung mit dem oben erhaltenen Phenylhydrazon. Es wurde ausgegangen von der von P. Brigl dargestellten 1-Chlor-3,4,6-triacetyl-glucose. Hieraus wurde mittels Jodmethyl und Silberoxyd das 3,4,6-triaceto-2-methyl-methylglucosid erhalten. Das 1-ständige Methyl und die Acetylgruppen wurden durch Kochen mit Salzsäure abgespalten und die resultierende 2-Methylglucose mit Phenylhydrazin kondensiert. Das erhaltene Hydrazon war hinsichtlich Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem oben erhaltenen Phenylhydrazon.

Aus diesen Ergebnissen muß der Schluß gezogen

---

[1]) B. Helferich u. Becker, A. **440**, 13 (1924).

Digitized by Google

werden, daß das *2-ständige sekundäre Hydroxyl der Cellulose die Viscosereaktion eingeht.*

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Monomethyl-dicellulose.

1 g Baumwolle wird unter den früher beschriebenen Bedingungen in Xanthogenat übergeführt und dieses mit Methanol gereinigt. Das Xanthogenat wird sofort nach der Reinigung in etwa 50 ccm absolutem kaltem Methanol in einem 200 ccm Pulverglas aufgeschwemmt und unverzüglich unter kräftigem Rühren mittels Glasstabes unter Eiswasserkühlung aus einem Tropftrichter Nitroso-methyl-urethan in Methanol (1:1) zutropfen gelassen. Es entsteht sogleich Diazomethan, kenntlich an der intensiven Gelbfärbung des Glasinhaltes, und es setzt kräftige Stickstoffentwicklung ein. Nach etwa $^1/_2$stündigem Rühren von Hand kann man die Durchmischung des Reaktionsgutes durch ein Rührwerk besorgen, wobei die Fasercellulose sich nicht um den Rührer wickeln soll. Unter steter Kühlung mit Eiswasser und bei ständigem Überschuß an Diazomethan läßt man die Reaktion 5 Stunden in Gang. Man filtriert ab und wäscht zur besseren Befreiung von entstandenem Mercaptan in der Pulverflasche mit Alkohol unter jedesmaligem Abfiltrieren und Abpressen. Hiernach wird wiederholt mit Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet. — Wenn zur Methylierung von 1,25 g Xanthogenat 20 ccm Nitroso-methylurethan verwendet werden, besitzt die entstandene Monomethyl-dicellulose den theoretischen Methoxylgehalt. Dieser wurde stets nach der ausgezeichneten Methode von Kirpal und Bühn bestimmt.

Analysenbeispiel: E = 0,0500 g. Verbr. 1,47 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ entspr. 9,13% OCH_3 (ber. 9,18 Proc.).

Die zahlreichen Versuche, den theoretischen Methoxylgehalt mit geringeren Mengen Nitroso-methyl-urethan, kürzerer Reaktionszeit oder höherer Temperatur zu erreichen, waren erfolglos. Praktisch wurde meist so verfahren, daß auf je 2 g Cellulose 25 ccm Nitroso-methyl-

Digitized by Google

urethan zur Anwendung kamen unter den oben beschriebenen Bedingungen. Der Methoxylgehalt betrug dann 6—7 Proc.

Die Monomethyl-dicellulose stellt einen farblosen Körper dar, der das Aussehen der Baumwollcellulose besitzt. Er quillt in Lauge auf, ohne sich jedoch zu lösen. Eine Probe wurde wie üblich mercerisiert, abgepreßt und sulfidiert. Es trat keine Wasserlöslichkeit auf.

Methylierungsmodellversuch an Cellulose.

1 g Baumwollcellulose wurde unter den gleichen Bedingungen wie Xanthogenat 5 Stunden in Methanol mit 20 ccm Nitroso-methylurethan behandelt, wobei jede Stunde 1 ccm 25-proc. methylalkoholische Kalilauge zugefügt wurde.

E = 0,1000 g. Verbraucht 0,28 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
entspr. 0,87 Proc. OCH_3.

1 g Baumwollcellulose wurde wie üblich in Xanthogenat übergeführt und aus diesem die Cellulose mittels n-H_2SO_4 in Faserform regeneriert. Diese regenerierte Cellulose wurde mit Nitroso-methylurethan und methylalkoholischem Kali wie vorhin behandelt.

E = 0,1000 g. Verbraucht 0,24 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$
entspr. 0,75 Proc. OCH_3.

Hydrolyse der Monomethyl-dicellulose und Vergärung der Glucose.

1 Teil Monomethyl-dicellulose wird mit 3—4 Teilen 75-proc. Schwefelsäure mittels Glasstabes verrührt und 20 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Durch Verdünnen mit Wasser wird auf etwa 8% Schwefelsäure gebracht und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Durch einen Schott-Tiegel wird filtriert und das Filtrat im Erlenmeyer auf siedendem Wasserbad mit Bariumcarbonat zur Analyse neutralisiert. Der Kolbeninhalt wird in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in einen Kolben gebracht und mit 80—90-proc. Alkohol unter Rückfluß ausgekocht. Es wird auf einem Hartfilter filtriert und der Rückstand samt Filter nochmals mit 80—90-proc. Alkohol ausgekocht und wieder abfiltriert. Schließlich wird wiederholt mit Alkohol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbad eingeengt und wiederholt mit Wasser aufgenommen, bis sämtlicher Alkohol verjagt ist. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wird durch Kochen mit Tierkohle nahezu entfärbt und nach Filtration auf ein Verhältnis von 10 Teilen Wasser zu 1 Teil Glucose gebracht. Es wird in einen geräumigen Erlenmeyer gegeben und das halbe Gewicht der Glucose an frischer obergäriger

Digitized by Google

Hefe zugefügt. Es wird verrieben und unter bisweiligem Schütteln 20 Stunden bei 30° aufbewahrt. Die Gärung setzt alsbald sehr kräftig ein und ist nach 8 Stunden fast vollendet. Nach beendeter Gärung wird mit dem vierfachen Quantum 96-proc. Alkohol versetzt und zum Sieden erhitzt. Von der ausgefällten Hefe wird abfiltriert, das Filtrat eingeengt und nach Verjagen des Alkohols mit Tierkohle geklärt. Nach Entfernen des Wassers im Vakuum über Phosphorpentoxyd hinterbleibt die Monomethylglucose als gelblicher amorpher Körper, der auch bei wochenlangem Stehen nicht krystallisiert. Der Methoxylgehalt lag um 2 Proc. unter dem theoretischen, was auf unvollkommene Reinheit, zum Teil auch auf unvollständige Trocknung zurückzuführen sein wird.

0,1025 g Subst. verbrauchten 4,60 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$.

Ber. OCH_3 15,98 Gef. OCH_3 13,92.

Gärungsmodellversuch.

0,800 g Monomethyl-dicellulose, von der 0,1000 g bei der Methoxylbestimmung nach Kirpal und Bühn 2,8 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ verbrauchten, wurden wie üblich hydrolysiert. Das aufgearbeitete Hydrolysat wurde in zwei genau gleiche Teile geteilt, deren einer der Vergärung unterworfen wurde.

Der nicht der Vergärung unterworfene Teil verbrauchte bei der Methoxylbestimmung 8,55 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$.

Der durch Gärung von Glucose befreite Teil verbrauchte 8,68 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$.

Darstellung des Hydrazons aus 2-Methyl-glucose.

Der Sirup wurde in sehr wenig Wasser gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin zugefügt und 2 Tage in der Kälte stehen gelassen. Das überschüssige Phenylhydrazin wurde mittels Äther entfernt und der Rückstand zweimal mit wenig Wasser verrührt und dekantiert. Getrocknet zeigten die schmutzig gelben Blättchen den Schmelzp. 163°. Zur Reinigung wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die nunmehr sehr feinen farblosen Blättchen schmolzen scharf bei 176° (unkorr.).

0,0186 g Subst.: 0,65 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$.

Ber. OCH_3 10,92 Gef. OCH_3 10,83.

4,050 mg Subst.: 8,140 mg CO_2, 2,590 mg H_2O.

Ber. C 54,93 H 7,04 Gef. C 54,81 H 7,10.

Digitized by Google

Synthese des Hydrazons der 2-Methyl-glucose.

β-Pentacetyl-glucose wurde nach Brigl[1]) in 1-Chlor-2-trichlor-acetyl-3,4,6-triaceto-glucose übergeführt, diese mit ätherischem Ammoniak partiell verseift[2]) zu 1-Chlor-3,4,6-triacetyl-glucose. Durch Jodmethyl und Silberoxyd in zweimaliger Operation wurde zum 3,4,6-Triaceto-2-methyl-methylglucosid methyliert. Nach Beseitigung der Silbersalze und Klärung mit Tierkohle wurde ein Sirup erhalten, aus dem bei längerem Stehen strahlige Nädelchen krystallisierten. Diese, aus Wasser umkrystallisiert, zeigten den scharfen Schmelzp. 121° (unkorr.).

0,0300 g Subst.: 1,82 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$.

Ber. OCH_3 18,56 Gef. OCH_3 18,80.

0,120 g des Methylglucosids wurden mit 10-proc. Salzsäure 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, die Salzsäure durch Silbercarbonat entfernt und im Vakuum eingeengt. Dann wurde mit Phenylhydrazin im Überschuß versetzt und das Hydrazon wie oben dargestellt und isoliert. Es zeigte in rohem Zustand den Schmelzp. 173° und aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzp. 176° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt beider Hydrazone ergab keine Depression.

0,0208 g Subst. verbrauchten 0,74 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$.

Ber. OCH_3 10,92 Gef. OCH_3 11,02.

3,890 mg Subst.: 7,780 mg CO_2, 2,570 mg H_2O.

Ber. C 54,93 H 7,10 Gef. C 54,54 H 7,33.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Unterstützung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sei auch an dieser Stelle der ergebenste Dank ausgesprochen.

---

[1]) P. Brigl, H. 116, 20 (1921). [2]) H. 116, 39 (1921).

Digitized by Google

Über das aktive Molekül der Oxalsäure;

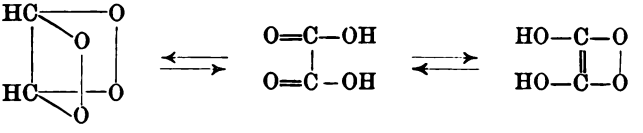
von *F. Oberhauser* und *J. Schormüller.*

Mit 1 Figur im Text.

[Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München].

(Eingelaufen am 15. März 1929).

Im Anschluß an früher durchgeführte Versuche über den Zerfall der Oxalsäure, über welche der eine von uns schon einmal berichtete[1]), sowie in Hinsicht auf eine kürzlich erschienene interessante Arbeit von Tschitschibabin[2]), betitelt „Zur Frage nach der Existenz einer zweiten Oxalsäure", versuchten wir zu entscheiden, inwieweit die Auffassung von einer aktiven Form der Oxalsäure begründet erscheint. Tschitschibabin hat infolge rein theoretischer Betrachtungen unter anderem die Möglichkeit einer tautomeren Umlagerung der Oxalsäure in Erwägung gezogen gemäß dem Schema:



Die in der erwähnten Abhandlung[1]) mitgeteilte stark reduzierende Eigenschaft und die Wasserstoffsuperoxydbildung der Substanz erklärt er durch die Ungesättigtheit der Kohlenstoff- und durch die Anwesenheit der H-Atome, ohne aber experimentelle Beweisgründe anführen zu können.

Zur Aufklärung der enzymatischen Oxydation der Oxalsäure durch Pflanzensamen hat Torsten Thunberg[3]) erst vor kurzem eine Anzahl peinlich durchgeführter Versuche mitgeteilt. Er stellte fest, daß durch Malva-arten Oxalate aktiviert werden, derart daß die Hydrierung des Methylen-

[1]) B. 61, 521 (1928). [2]) J. pr. Ch. (2) 120, 214 (1928).
[3]) Arch. f. Physiol. 54, 6 (1928).

Digitized by Google

blaus durch eine entsprechende Dehydrierung des Oxalats zustande kommt.

Da die Beobachtung von Reduktionswirkung und von Peroxydbildung, die auch als eine solche aufzufassen ist, unter Einfluß chemischer Reaktionen gerade bei dem so einfach gebauten Oxalsäure-Molekül an sich neu und theoretisch zunächst schwer verständlich ist, so galt es, sie einerseits durch andere Methoden zu sichern, andererseits das Schicksal der Oxalsäure auch bei jeder Art von Energieübertragung zu studieren. An einer Reihe von Experimenten wurde neuerdings reichhaltiges Material gesammelt, welches das interessante chemische Problem aufzuklären scheint. Das Arbeitsfeld erwies sich als sehr umfangreich und fruchtbar.

Versuchsresultate.

Zunächst einmal konnte die Wechselwirkung von Mangansalzen auf Oxalsäure zu einem qualitativen mikrochemischen Mangannachweis ausgebaut werden, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß sich intermediär Mangani-Ionen bilden, was sich bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd ohne weiteres erreichen läßt.

Die Versuche wurden unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt. Ausführlicher soll darüber demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Die Empfindlichkeitsmessung, ausgehend von Manganosulfat, ergab bei 0,05 μgMn, 2 ccm 3% H_2O_2 und etwas $HgCl_2$ noch deutliche Kalomelabscheidung in 5 ccm Endvolumen, also bei 0,01 mg Mn pro Liter. Eisen stört nicht, sofern es als Ferrisalz vorliegt, was ja leicht zu erreichen ist.

Wichtig war es uns auch zu prüfen, ob der Wassergehalt, der Oxalsäure bei ihrer Aktivierung eine besondere Rolle spielt. Wir ließen daher $KMnO_4$ und wasserfreie Oxalsäure, die im Vakuum mehrmals sublimiert worden war, in mit $KMnO_4$ gereinigtem, destilliertem wasserfreien Aceton aufeinander einwirken und konnten auch hier die aktivierte Form an der Bildung von H_2O_2 bei Sauerstoffgegenwart einerseits, andererseits die Reduktionswirkung bei Zusatz von Mercurichlorid und Wasser *nach* der Akti-

Digitized by Google

vierung, wenn also $KMnO_4$ vollkommen verbraucht war, feststellen. Die Art des Lösungsmittels ist also zur Darstellung der aktiven Moleküle belanglos.

Um in den Mechanismus der Reaktion besseren Einblick zu gewinnen, ermittelten wir weiter, auf welchem Wege sich die Zwischenprodukte und die Endprodukte HgCl und CO_2 bei der Reaktion der Ausgangsstoffe bilden. Die *Ferrosalze* erschienen uns zu diesem Zweck nach Voruntersuchungen sehr geeignet. Ferrosalze mit Oxalsäure und Mercurichlorid geben nach längerem Stehen an der Luft — nicht im Strom eines inerten Gases — Kalomelabscheidung, die sich beim Einleiten von Sauerstoff beträchtlich vermehrt. Ja wir fanden bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ferrosalze in Anwesenheit von Oxalsäure schon in der Kälte in guter Ausbeute die aktive Form der Oxalsäure. Ferrisalze geben die Reaktion nicht, es tritt im Gegenteil in ihrer Gegenwart eine hemmende Wirkung auf. Ein einfacher Versuch im Reagenzglas macht dies deutlich.

Geringe Mengen Ferrosalz, am besten Ferrosulfat, nach dem Zusatz von Oxalsäure und Mercurichlorid mit etwas Wasserstoffsuperoxyd behandelt, geben fast momentan eine überraschend große Kalomelabscheidung, die sich beim Erhitzen des Systems noch etwas vermehrt.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit entschieden der Anschauung entgegentreten, daß der auch in der neuesten Literatur beschriebene schärfste analytische Unterschied zwischen Oxalsäure und Ameisensäure in der stark reduzierenden Eigenschaft der letzteren gegenüber Hg-Salzen beruht. Im Gegenteil die *Oxalsäure ist eine viel stärker reduzierende Substanz.* Die Annahme, daß *Ameisensäure* beim langen Stehenlassen oder bei Belichtung oder sonstiger Behandlung aus Oxalsäure entstehe, beruht nach unserem sorgfältig geprüften Material auf der falschen Voraussetzung, daß Ameisensäure reduzierend auf Hg-Salze wirke, Oxalsäure nicht. In keinem einzigen Falle konnten wir bis jetzt auch nur eine Spur von Ameisensäure feststellen. Damit sei jedoch nicht bestritten, daß unter *anderen* Bedingungen, wie wir sie anwandten und hier angeben, Ameisensäure aus Oxalsäure entstehen kann.

Digitized by Google

Wir ermittelten, ob und wie die Wirkung der Reduktion von der Konzentration der einzelnen Ausgangsstoffe abhängt, wie sie vermehrt oder vermindert wird durch irgendwelche Zusätze. In den folgenden Tabellen — wir wollen davon nur einige wichtige anführen — findet sich der quantitative Verlauf der Reaktion bei jeglicher Konzentrationsänderung der Reaktionsteilnehmer angegeben.

Tabelle 1.

Wechselnde Mengen Ferrosalz.

Vers.	Gramm-Atom Fe^{II}	Volum 0,5 n $H_2C_2O_4$	Mol H_2O_2	angewandt Mol $HgCl_2$	Gesamtvolumen	Gramm Hg gefunden
1	$4 \cdot 10^{-3}$	20 ccm	$2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	80 ccm	$Fe(OH)_3$ fällt aus
2	$5 \cdot 10^{-4}$	20 „	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	40 „	0,2287
3	$2 \cdot 10^{-4}$	20 „	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	35 „	0,2122
4	$1 \cdot 10^{-4}$	20 „	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	35 „	0,2058
5	$1 \cdot 10^{-5}$	20 „	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	45 „	0,2208
6	$1 \cdot 10^{-6}$	20 „	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	35 „	0,1150

Nach Versuch 6 scheiden also 0,056 mg Eisen als Ferrosulfat noch die beträchtliche Menge von 0,1150 g Hg als Kalomel ab.

Tabelle 2.

Änderung der Oxalsäurekonzentration.

Versuch	Gramm-Atom Fe^{II}	Mole $H_2C_2O_4$	Gesamtvolumen	Gramm-Atom Hg
1	$1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	25 ccm	—
2	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	35 „	$8{,}8 \cdot 10^{-4}$
3	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	45 „	$1{,}014 \cdot 10^{-3}$
4	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	45 „	$7{,}39 \cdot 10^{-4}$
5	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	65 „	$7{,}31 \cdot 10^{-4}$
6	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	85 „	$7{,}09 \cdot 10^{-4}$
7	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	125 „	$5{,}06 \cdot 10^{-4}$

Jedesmal erfolgte ein Zusatz von 1 ccm einfach molarem Wasserstoffperoxyd, 5 ccm 10-proc. Natriumacetat und 10 ccm 5-proc. Mercurichlorid. Es trat, außer bei Versuch I schon in der Kälte Kalomel-Abscheidung ein.

Digitized by Google

Der Oxalsäuregehalt bewirkt also bei Versuch 3 eine gewisse maximale Kalomel-Fällung, die sich ober- und unterhalb dieses Optimums etwas verringert.

Tabelle 3.

Mercurichlorid-Konzentration.

Versuche	Gramm-Atome Fe^{II}	Quecksilber		Befund
		zugegeben	gefunden	
1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,0230	—	Leichte Trübung
2	$1 \cdot 10^{-3}$	0,0598	0,0498	Filtrate sind Hg-haltig
3	$1 \cdot 10^{-3}$	0,1150	0,1020	
4	$1 \cdot 10^{-3}$	0,2300	0,1834	
5	$1 \cdot 10^{-3}$	0,6900	0,1972	
6	$1 \cdot 10^{-3}$	1,1500	0,2024	

Zugegeben wurden außerdem 20 ccm 0,5 n-Oxalsäure, 1 ccm einfach molares Wasserstoffsuperoxyd und 5 ccm 10-proc. Natriumacetat. Sämtliche Reaktionen wurden im Stickstoffstrom ausgeführt; vor dem Filtrieren des Kalomels war 10 Min. erwärmt worden. Das Gesamtvolumen betrug 55 ccm.

Die Fällung steht also von einer bestimmten Konzentration an nicht mehr in Relation zur angewandten Quecksilbermenge.

Wasserstoffperoxyd-Konzentration.

Zur Messung wurde stets eine konstante Menge 0,5 n-Oxalsäure (20 ccm) mit 10 ccm Mercurichlorid von 5-proc. und 5 ccm 10-proc. Natriumacetat versetzt. Nach Zugabe von Ferrosalz und *als letzter Komponente* H_2O_2 wurde 10 Min. im Stickstoffstrom erwärmt, Kalomel bromometrisch bestimmt. Gesamtvolumen in jedem Fall 60 ccm.

Tabelle 4.

Versuch	Gramm-Atome Fe^{II}	Mole H_2O_2	Gramm-Atome Hg
1	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}042 \cdot 10^{-3}$
2	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1{,}048 \cdot 10^{-3}$
3	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}046 \cdot 10^{-3}$
4	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}040 \cdot 10^{-3}$
5	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}042 \cdot 10^{-3}$
6	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}660 \cdot 10^{-4}$
7	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}200 \cdot 10^{-4}$
8	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4{,}800 \cdot 10^{-4}$

Digitized by Google

Die Menge des Wasserstoffperoxyds ist also in weiten Grenzen ohne Einfluß auf die ausfallende Menge Kalomel.

Umgerechnet auf Gramm-Atome bzw. Gramm-Moleküle bedeutet dies, daß 1 Gramm-Atom Fe^{II}, das an und für sich höchstens 1 Mol HgCl ausscheiden könnte, nach Versuch 5 der Tab. 1 etwa 100 Mol und nach Versuch 6 Tab. 1 sogar 500 Mol HgCl auszuscheiden vermag. Eine stöchiometrische Beziehung zwischen Fe^{II} oder H_2O_2 oder $Fe^{II} + H_2O_2$ und aktivierter Oxalsäure besteht nicht. Die Ausbeute ist eine ganz abnorm hohe. Wenn schließlich noch bei einigen Versuchen die Menge des Endproduktes durch einen unwahrscheinlichen komplizierten stöchiometrischen Mechanismus erklärbar wäre, wird diese Ansicht jedoch nach dem Versuch 8 der Tab. 4 und nach Versuchen der Tab. 1 hinfällig.

Von großer Wichtigkeit ist ferner die *Reihenfolge* der Zugabe der Reagenzien und die Hemmung der Reaktion durch Ferrisalze. Es können sogar die Versuche in der Weise durchgeführt werden, daß bei Einhaltung bestimmter Vorschriften auch keine Spur Kalomel ausfällt. Bei Zugabe von Ferrosalz zu einer Mischung von den anderen Komponenten, also Oxalsäure, Mercurichlorid und Wasserstoffsuperoxyd, tritt unter Umständen überhaupt keine Fällung auf. Dieselbe Beobachtung kann man bei Anwesenheit von Ferrisalzen machen, wenn man auch dann die Versuchsbedingungen einhält, wie sie bei Tab. 1 angegeben sind.

Obwohl wir nach der Entfernung der Metallsalze z. B. des Mangans selbst mikrochemisch kein Mangan, aber trotzdem noch die aktivierte Form der Oxalsäure nachweisen konnten, erschien es uns dennoch ratsam, einer etwa auftretenden sogenannten Schwermetall-Katalyse oder etwaigen reduzierenden Wirkung komplexer Mangano-oxalate zu begegnen. Auch ohne *Schwermetalle* ist die Aktivierung in gleichem Umfang zu erreichen. Zur Prüfung dieser Frage wurde reinstes *Kalium-* und *Ammoniumpersulfat* verwendet, um zuverlässige, jederzeit reproduzierbare Daten zu erhalten. Ammonpersulfat aktiviert nach etwa 1 Minute langem Erhitzen auf Siedetemperatur, d. h. wahrscheinlich erst dann, wenn sich die unbeständige Carosche Säure gebildet hat,

Digitized by Google

die im Moment des Entstehens auf Oxalsäure einwirkt. Mit den Komponenten, Wasserstoffperoxyd und Sulfat, läßt sich auch nach sehr langem Erhitzen keine aktivierte Oxalsäure nachweisen.

Tabelle 5.

Aktivierung durch Kaliumpersulfat.

Je 10 ccm Oxalsäure- und Ammonoxalatlösung sowie 10 ccm 5-proc. Mercurichloridlösung wurden mit Kaliumpersulfat im Stickstoffstrom aktiviert.

Versuch	Mole $K_2S_2O_8$	Gramm-Atom Hg
1	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}182 \cdot 10^{-3}$
2	$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}167 \cdot 10^{-3}$
3	$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}133 \cdot 10^{-3}$
4	$1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}117 \cdot 10^{-3}$

Den quantitativen Messungen zufolge vermag also 1 Gramm-Atom aktiver, dem Persulfat entstammender Sauerstoff die hundertfache Menge Kalomel abzuscheiden.

Ein besonders interessanter Fall dieser Aktivierung ist von uns beobachtet worden bei *Nitriten*. Diese Salze sind Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gewesen. Soviel sei jetzt mitgeteilt: Nitrite aktivieren Oxalsäure, Nitrate nicht. Bei Gegenwart geringer Mengen Nitrite vermag aber die angeregte Oxalsäure sogar die Salpetersäure fast quantitativ zu reduzieren, wobei Stickoxyd- und Stickoxydul-Gase auftreten können, je nach den Versuchsbedingungen.

Wir glaubten auf Grund der aufgeführten Tatsachen nun auch näher die *anodische Oxydation der Oxalsäure* ins Auge fassen zu sollen. Unsere Vermutung fand auch sofort eine Bestätigung. Auch hier trat Aktivierung auf.

Die Versuche, bei deren Ausführung wir uns der Mithilfe von Herrn Dr. J. Strohmeier erfreuen konnten, wurden in einem mit Rührer versehenen, geschlossenen Gefäß ausgeführt, das unter Stickstoffatmosphäre stand. Der Kathodenraum war durch eine Tonzelle getrennt gehalten. Kathode und Anode bestanden aus Platin, letztere mit einer wirksamen Fläche von 19,25 qcm. Elektrolysiert wurde bei 0,4 Amp. und 5 Volt unter Kühlung des Systems. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden Proben entnommen, durch Titration mit Permanganat die ge-

Digitized by Google

samte Oxalsäure-Konzentration durch Erwärmen mit Mercurichlorid und Bestimmung des ausgeschiedenen Kalomels die Menge der aktivierten Oxalsäure ermittelt.

Zur Verwendung kam u. a. eine mit Essigsäure angesäuerte Ammonoxalatlösung, von der 10 ccm genau 24,80 ccm 0,1 n-Permanganat verbrauchten.

Tabelle 6.

Elektro-Aktivierung.

Versuch	Stromdauer	$KMnO_4$ Verbrauch pro 10 ccm Lösung	Hg-Abscheidung pro 10 ccm Lösung
1	0 sec	24,80 ccm	—
2	30 sec	24,80 „	0,0690 g
3	2 min	24,70 „	0,0576 „
4	5 min	24,70 „	0,0566 „
5	50 min	20,20 „	0,0382 „

Zu ähnlichen Resultaten führten weitere Ansätze. Versuch 2 zeigt, daß schon starke Kalomelabscheidung eintrat, obwohl der Titer der Oxalsäurelösung keine Veränderung erlitten hatte, und daß gerade dieser erste Elektronenstoß die größte Aktivität der Lösung hervorrief. Bei weiterer Stromzufuhr erleidet die aktive Form der Oxalsäure schnelle Einbuße, um sich dann einer Grenzaktivität zu nähern.

Beim Erhitzen von Oxalsäure mit Ammonoxalat tritt keine Erregung der Oxalsäure auf, infolgedessen auch keine Kalomelabscheidung. Bei *Bestrahlung* des Gemisches durch die *Quecksilberquarz-Bogenlampe* tritt sofort heftige Reaktion auf. Selbst Ammonoxalatlösung, die längere Zeit dem gewöhnlichen Sonnenlicht ausgesetzt ist, hat andere Eigenschaften wie frisch aufgelöstes Ammonoxalat. Aktivierte Oxalsäure verliert beim Erhitzen auf Siedetemperatur nach kurzer Zeit ihre Aktivität. Die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Mercurichlorid steigt mit steigender Temperatur, aber das aktivierte Produkt selbst verwandelt sich bei Erhöhung der Temperatur schneller in inaktives zurück. Beim Zusatz von Mercurichlorid *nach* Aktivierung der Oxalsäure ist zu beobachten, daß die Aktivierung viel kleiner geworden ist, aber sie ist noch vorhanden. Diese Nachwirkung ist von großem Interesse zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion.

Digitized by Google

Tabelle 7.

Versuch	Volumen $H_2C_2O_4$	$^n/_{10}$-ccm $KMnO_4$	Gramm-Atom Hg zugegeben	Gramm-Atom Hg ausgeschieden	Zugabe des Mercurichlorids	
1	25 ccm	2	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	*Vor*	dem Aktivieren!
2	25 „	2	„	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	*Nach*	
3	100 „	2	„	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$	*Vor*	
4	100 „	2	„	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	*Nach*	

Es zeigt sich also eine beträchtliche Differenz, die bei Versuch 1 und 2 $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Grammatom Hg, bei 3 und 4 $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ Grammatom Hg beträgt.

Es übt nun durchaus nicht jede Oxalsäure oxydierende Substanz die aktive Wirkung aus; um nur einige zu nennen: bei Bleidioxyd, Chromsäure oder bei den sonst äußerst heftig auf Oxalsäure wirkenden Aurisalzen tritt der reaktionsfähige Zustand nicht auf.

Erörterung der experimentellen Ergebnisse.

Gestützt auf das von uns aufgefundene experimentelle Material, von dem hier eine Auslese mitgeteilt wird, ist es nicht mehr gewagt, an eine eingehende theoretische Betrachtung heranzugehen. Zunächst scheint es uns zweckmäßig, die Hauptpunkte, die aus der experimentellen Arbeit hervorgehen, noch einmal zusammenzufassen. Wir fanden, daß die aktivierte Form der Oxalsäure, das Zwischenprodukt vor ihrem gänzlichen Zerfall, durch verschiedene Energiequellen geschaffen werden kann.

Einmal spielen rein *chemische Umsetzungen* eine Rolle. Die Energie stammt hier zweifellos aus dem Übergang des labilen Mn^{III}, in dem Energie aufgespeichert ist, in den Mn^{II}-Zustand, sie stammt aus dem Übergang des Fe^{II} in das äußerst labile *Primäroxyd*, worüber eingehende Untersuchungen von W. Manchot[1]) und H. Wieland[2]) und W. Franke vorliegen. Es lassen sich auf diesem Wege sicherlich weitere Anhaltspunkte über die Natur des Primäroxyds finden.

[1]) A. **460**, 179 (1928). [2]) A. **457**, 1 (1927).

Digitized by Google

Persulfate gehen bei ihrer Einwirkung auf Oxalsäure in eine labilere Verbindung, die *Sulfomonopersäure*, über. Es war in Verfolgung dieser Arbeit auffallend, daß alle labilen Peroxyde, welche wir untersuchten, die Reaktion ergeben, Verbindungen, die auch leicht unter dem Einfluß des Sonnenlichts zerfallen. Im Einklang mit diesen Betrachtungen steht die Tatsache, daß *Perborate* die Reaktion nicht auslösen, eben weil diese Salze gar nicht als echte Persalze aufzufassen sind[1]).

Perschwefelsäure gibt die Reaktion erst nach einigem Kochen, offenbar vom entstehenden Salz der Caroschen Säure ausgehend. Versuche bestätigen dies. Sowohl festes *Ammonsulfomono-persulfat*[2]) wie auch eine nach Willstätter[3]) hergestellte neutrale Lösung der Caroschen *Säure* bewirken schon bei 45° eine Abscheidung, die bei 70—80° an Stärke zunimmt und bei 85—90° ihr Maximum erreicht.

Analoge Verhältnisse treffen wir bei der *Phosphorpersäure* an. Das nach Fichter[4]) durch anodische Oxydation eines geeigneten Elektrolyten bei 0° gewonnene Kaliumsalz der Säure gibt nach einigem Kochen starke Kalomelabscheidung, während die entsprechende nach Schmidlin[5]) gewonnene *Phosphormonopersäure* bei wesentlich niedrigerer Temperatur und nach kürzerer Zeit zur Aktivierung der Oxalsäure führt. Versuche mit einem Gemisch von Phosphorsäure und Wasserstoffperoxyd fielen stets negativ aus.

Die nach Peltner[6]) dargestellten *Perkarbonate* führen zu intensiver Aktivierung, Ansätze mit Wasserstoffperoxyd, Oxalsäure nnd Mercurichlorid oder mit Essigsäure, Mercurichlorid und Wasserstoffperoxyd fielen stets negativ aus. Erhitzt man dagegen Wasserstoffperoxyd und Oxalsäure mit Natronlauge, schafft man also damit eine Bildungsmöglichkeit für Persalze, so läßt sich nach dem Zusatz von Essigsäure und Mercurichlorid starke Aktivierung nachweisen.

Im Verhältnis zu den oben angeführten Körpern viel

---

[1]) Förster, Z. angew. Chem. **34**, 2541 (1921).
[2]) Baeyer und Villiger, B. **32**, 3628 (1898).
[3]) B. **42**, 1842 (1909). [4]) Helv. chim. a. **2**, 3 (1919).
[5]) B. **43**, 1166 (1910). [6]) B. **41**, 280 (1908).

Digitized by Google

schwächer aktivierend wirken die nach Riesenfeld[1]) gewonnenen *Perchromate*, da hier als Zerfallsprodukte zunächst Chromate auftreten, deren hemmende Wirkung auch sonst beobachtet werden konnte.

Diese kurz skizzierten Verhältnisse der chemischen Aktivierungsmöglichkeit finden eine interessante Ergänzung durch das Verhalten der *Nitrite*. Während die Reaktion mit Nitriten erst in der Hitze eintritt, erfolgt momentane Fällung des Quecksilbers in der Kälte bei Zugabe von etwas Wasserstoffperoxyd. Dieses merkwürdige Verhalten findet vielleicht eine Erklärung in der Annahme Raschigs[2]), daß eine verdünnte H_2O_2-haltige Nitritlösung *Persalpetersäure* HNO_4 enthalten soll. Da Salpetersäure nicht in dieser Weise mit H_2O_2 reagiert, versteht man, daß diese Kombination Oxalsäure nicht zu aktivieren vermag.

Alle diese Erscheinungen zeigen die Möglichkeit einer Aktivierung durch labile energiereiche Körper. Wesentlich ist eine leichte Spaltbarkeit der Verbindung. Das Fehlen dieser Grundbedingungen mag vielleicht auch der Grund dafür sein, daß sonst als starke Oxydationsmittel bekannte Stoffe wie z. B. Chromate keinerlei Aktivität hervorrufen.

Per-ceri-Verbindungen, die ja unzweifelhaft als echte Persalze anzusprechen sind, verhindern eine Aktivierung offenbar durch den Umstand, daß hier unlösliches Cerooxalat ausfällt; diese Fällung aktiver Oxalsäure mit Cer-, Blei- und Calciumsalzen zerstört, aber wie an anderer Stelle schon mehrmals betont, die aktive Form vollkommen.

Eine weitere Energiequelle ist die Erregung durch Elektronenstöße wie die *anodische Oxydation* der Oxalsäure deutlich zeigt.

Ferner wird Energie durch *Sonnenlicht* oder *ultraviolette Strahlung* geliefert. Im großen und ganzen ist der Grad der Aktivierung nicht abhängig von der Belichtungszeit, ausgenommen natürlich der Fall, daß Mercuri- und Ferrisalze schon von vornherein anwesend sind und nicht erst nach der Aktivierung zugesetzt werden.

Die Energiequelle von *höchster Momentan-Intensität* im Augenblick der Erregung ist zweifellos die durch chemische

[1]) B. **38**, 1885, 4070 (1905).

[2]) B. **40**, 4585 (1907); Z. angew. Chem. **17**, 1419 (1904).

Digitized by Google

Reaktion gelieferte Energie. Durch Lichteinwirkung oder andere Energie kann selbst nach sehr langer Einwirkung kein annähernd so hoher Grad der Aktivierung erreicht werden wie durch chemische Umsetzung, wo plötzlich die Oxalsäure mit großen Energiebeträgen beladen wird. Dabei treten aber auch Hemmungen auf, z. B. beim Einleiten von Sauerstoff in die Reaktionslösung. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen Mercurichlorid und Oxalsäure verlangsamt, aber praktisch nicht verhindert. Es traten faßbare Mengen Wasserstoffsuperoxyd neben Kalomel auf, aber die gebildete Peroxydmenge entspricht nicht dem Fehlbetrag an Kalomel gegenüber der Menge, die sich bei Sauerstoff-Ausschluß bildet.

Theoretische Deutungsversuche.

In weitaus den meisten Fällen ist die Aktivierung an *Metalldämpfen*, an *Gasen* oder anderen homöopolaren Molekülen studiert worden. An den *Dämpfen heteropolarer* Moleküle z. B. an Mercurijodid wird durch Einstrahlung kurzwelligen ultravioletten Lichtes eine besondere physikalische Erscheinung, die Fluoreszenzemission, hervorgerufen, ohne daß also Dissoziation wie bei Jod oder Ionisation wie bei Natriumjodid, wo sich die Spektren der Bestandteile, wie z. B. Natrium nachweisen lassen, eintritt. Wir haben gefunden, daß verschiedene feste Quecksilbersalze, wie Mercurichlorid, -oxalat und -acetat u. a. besonders bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren bei Ultraviolett-Belichtung unter Quecksilberabspaltung geschwärzt werden. Diese Schwärzung besteht in der bleibenden chemischen Veränderung der bestrahlten Substanzen. Wir konstatierten nun die sehr merkwürdige Tatsache, daß Mercurichlorid, *nach* seiner Bestrahlung mit Oxalsäure behandelt, teilweise in Kalomel überzugehen vermag. Ja selbst in Wasser aufgeschlämmtes Kalomel vermag anscheinend absorbierte Strahlung auf Oxalsäure zu übertragen, so daß diese befähigt wird, *nach* der Bestrahlung zugesetztes Mercurichlorid zu reduzieren. Wir schüttelten nach der Bestrahlung das Kalomel — etwa 1 g wurde angewandt — mit 30 ccm 1-proc. Oxalsäure

Digitized by Google

ungefähr 1 Minute lang, filtrierten und erhitzten nun die mit $HgCl_2$ versetzte Lösung. Ein gleichzeitig angesetzter Kontrollversuch zeigte keine Reduktionserscheinung.

Die angeführten Untersuchungen bringen also wesentlich neue Tatsachen, die man wohl in die Vorstellung zusammenfassen kann, durch die Bestrahlung gehen die von ihr betroffenen Moleküle in eine andere, energiereichere Modifikation über.

Die so aktivierten Moleküle können nun die aufgenommene Energie in Form von Strahlung oder Wärme wieder abgeben, sie können sie aber auch auf andere, gleichzeitig vorhandene Stoffe übertragen, wie dies am Beispiel der Chlorknallgasreaktion bekannt ist.

Ohne Analogien zu den bisher beobachteten Aktivierungen ist, soweit wir sehen, die hier mitgeteilte Feststellung der langen Dauer des aktiven Zustandes.

Die Beobachtungen und Angaben über die Größenordnung der Dauer des angeregten Zustandes bei Gasen schwanken nach einer Angabe von Tolman zwischen 10^{-8} sec bis 1 sec. Einwandfreie Versuche an in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelöster Oxalsäure zeigten, daß *die Aktivierung an ein und derselben Substanz über 14 Tage* beobachtet werden kann; sie vermindert sich jedoch zusehends von Tag zu Tag. Die Wirksamkeit der aktivierten Oxalsäure, die durch Licht, chemische Reaktion oder elektrischer Energie behandelt wurde, ist eine verschieden große. Die Lebensdauer des Gebildes wird durch die Acidität der Lösungen stark beeinflußt, was genaue p_H-Messungen deutlich bewiesen. Durch Zuführung bloßer *Wärmeenergie* konnte keine aktive Form erhalten werden, auch nicht beim Einschmelzen von Oxalsäure unter Druck bei Anwesenheit von Mercurichlorid; denn es trat keine Spur einer Reduktionswirkung auf.

Wie steht es nun bei der Aktivierung durch Peroxyde? Das Oxalsäuremolekül wird, wenn wir einen besonderen Fall herausgreifen, durch die Zusammenstöße mit einem energiereichen Primäroxyd aus Fe^{II} und H_2O_2, in einen Zustand übergeführt, in den es spontan nicht gelangen könnte.

Digitized by Google

Auf Kosten der Energie, die beim Zerfall des Primäroxyds auftritt, unterliegt die gleichzeitig vorhandene Oxalsäure einer chemischen Reaktion z. B. mit Mercuri- oder Ferrisalzen, ähnlich wie bei den optisch *sensibilisierten* Reaktionen. Den höchsten Grad der Aktivierung konnten wir im Falle des *unbeständigsten* Primäroxydes des Eisens feststellen, das noch nicht isoliert werden konnte. Der Wirkungsgrad der einzelnen Peroxyde steht nach unseren bisherigen Versuchen mit umgekehrter Beziehung zu ihrer Beständigkeit. Daß die chemische Aktivierung intensiver ist, als die optische, rührt wohl davon her, daß ceteris paribus von den eingestrahlten Wellen weniger Moleküle betroffen werden, als von der spontanen starken Energieübertragung infolge Zerfalls von Primäroxyden. Die Art und Qualität des Primäroxydes ist, worauf oben hingewiesen wurde, genau so maßgebend wie die Art des erregenden Lichtes.

Nach dem Stark-Einsteinschen Äquivalenzgesetz entspricht bei einer photochemischen Reaktion jedem Quant Energie das von den Molekülen aufgenommen wird, die Umsetzung eines Gramm-Moleküls. Diese Beziehung gilt für viele Fälle und sicherlich bei jedem primären Mechanismus photochemischer Vorgänge. Aber sie ist nicht für alle Fälle streng gültig, z. B. nicht für Reaktionen in denen pro absorbiertes Quant ein viel größerer Umsatz erzielt wird, bis zu einem Verhältnis von 1:106 Molekülen. Wir können uns dies verständlich machen durch die Vorstellung der *Kettenreaktion*, die J. A. Christiansen, Bodenstein und Weigert an dem am häufigsten untersuchten Beispiele, nämlich der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, erläutern. Kettenreaktionen kommen zustande, wenn ein reagierendes Molekül neben dem Endprodukt ein instabiles Zwischenprodukt erzeugt, das sich einerseits wieder mit einer Molekel in Endprodukt und instabiles Zwischenprodukt umsetzt usw., so daß an dem ursprünglichen *primären* Reaktionsakt, bei dem ein unbeständiges Produkt erzeugt wird, sich unter Umständen unter Beteiligung einer größeren Zahl von Molekülen sehr lange Ketten von weiteren Reaktionsprozessen anschließen. Gerade das in die Augen Fallende und Charakteristische der Aktivierung beruht in der *Fortpflanzung* der Anregung, also im *sekundären* Prozeß. Aus den vielen nach und nach aktivierten Molekülen ergibt sich die stöchiometrische Umsetzung, nicht aber aus der Zahl der aktivierten Moleküle, die beim Primärprozeß gebildet werden.

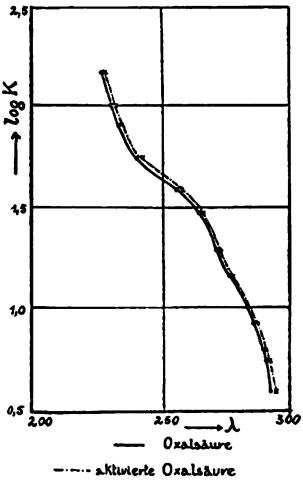
So ist es in unserm Fall auch zu verstehen, daß 1 Mol Fe^{II}-Salz mehr als 100 Mol Oxalsäure aktivieren kann, und

Digitized by Google

daß diese Aktivierung auch bestehen bleibt nach Entfernung des Erregers. Trifft diese Überlegung zu, so wird sich auch die geringfügige Menge der aktivierten Form der Oxalsäure nicht von der unaktivierten trennen lassen, was uns auch tatsächlich nicht durch *Ausfrierungsversuche*, *Ausschüttelungsversuche* mit organischen Lösungsmitteln, auch nicht durch Vakuumdestillation und andere Methoden gelang. Es wurde bei zahlreichen Versuchsreihen immer dasselbe Verhältnis von aktiver zu inaktiver Oxalsäure gefunden; jedenfalls verschob sich durch fraktionierte Krystallisation oder Auftauen des bei tiefer Temperatur ausgeschiedenen Gemisches das Verhältnis von inaktiver Oxalsäure zu aktiver nie zugunsten der aktiven Form. Ja *niemals* konnte in faßbarer Menge von inaktiver Oxalsäure *freie aktive Oxalsäure* abgetrennt werden.

Gesättigte, mit wenig $KMnO_4$ aktivierte Oxalsäure wurde im *Hochvakuum* bei 20° eingedunstet. Das in einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage aufgefangene Destillat war frei von jeder Reduktionswirkung; die feste als Rückstand bleibende Säure erwies sich ebenso vollkommen inaktiv.

Auch das aufgenommene *Absorptionsspektrum* zeigte keinen Unterschied gegenüber dem der gewöhnlichen Oxalsäure.



Die Aufnahme der Ultraviolettspektren erfolgte gemeinsam mit Herrn Dr. H. Schmid. Benützt wurde ein Zeiss'scher Spektograph in Anordnung nach Scheibe. Es wurde einerseits unaktivierte und andererseits aktivierte Oxalsäure untersucht. Dabei zeigte sich eine Übereinstimmung der Extinktionskurven innerhalb der Versuchsfehler (Kurven).

Bei beiden Formen liegt gleichartige Absorption vor, die vielleicht im äußersten Ultraviolett, das bisher noch nicht untersucht wurde, einem Minimum zustrebt. Von einer Strukturänderung der Oxalsäure wie sie im Absorptionsspektrum zum Ausdruck kommen müßte, kann also beim Übergang der inaktiven Form in die aktive,

Digitized by Google

auch nach diesem Befund nicht gesprochen werden. Andere Gründe dagegen werden wir in einer späteren Mitteilung über Malonsäure, Weinsäure usw. bringen, ebenso die Ergebnisse einer Reihe von Potential- und Leitfähigkeitsmessungen, die zu derselben Anschauung führen.

Wir wollten schließlich noch durch Versuche bestätigen, daß es sich bei der Reduktion von Hg-(II)-chlorid durch aktivierte Oxalsäure tatsächlich um eine Kettenreaktion handelt. Bei den quantitativen Messungen des Effektes der anregenden Strahlung, die durch das Reaktionssystem absorbiert werden, kam uns eine ausgezeichnete Arbeit von G. Kornfeld[1]) zu Hilfe. In der angeführten Arbeit wurde bei der Bestrahlung einer Mischung von Ferrichlorid und Oxalsäure über 100 Moleküle (im ungünstigsten Falle noch über 10 Moleküle) pro aufgenommenes Energiequant zu Ferrosalz umgesetzt. Wir benützten nun dieselbe Versuchsanordnung und dieselben Konzentrationen, bestrahlten aber in zwei gleichartigen Versuchen diesmal eine Lösung mit Mercurichlorid, daneben eine solche mit Ferrichlorid. Das Resultat war, daß pro Zeiteinheit sich etwa eben soviel Kalomel- als Ferromoleküle bildeten. Die Gültigkeit unserer Schlußfolgerungen konnte damit bewiesen werden.

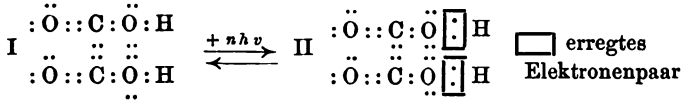
Über die Konstitution der aktivierten Oxalsäure.

Auf Grund unserer bisherigen Ergebnisse ist eine Strukturänderung der Oxalsäure beim Übergang in die aktive Form nicht wahrscheinlich. Die Versuche zur Deutung der Verhältnisse werden dadurch auf das Gebiet elektronischer Veränderungen gedrängt.

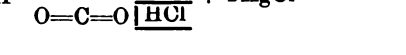
Nach eingehender Diskussion mit Herrn Privatdozenten H. Gall scheint uns folgende Vorstellung über die Aktivierung die wahrscheinlichste zu sein, wenn wir die Lewissche Formulierung zugrunde legen. Die feste krystallisierte Oxalsäure ist als homöopolares Molekül anzusehen. Es ist danach jedes Atom als ein Gebilde mit Dipolcharakter aufzufassen, der mehr oder minder stark ausgeprägt sein kann. Bei Zufuhr von Energie erfolgt nun die Aufnahme in Quanten, wodurch das elektrische Gleichgewicht im Sinne von I nach II gestört wird.

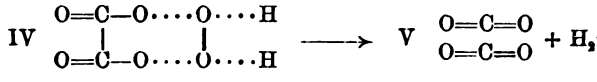
[1]) Z. El. Ch. 34, 593 (1928).

Digitized by Google



Analogiefälle sprechen dafür, daß das Elektronenpaar, das die Bindung von O und H bedingt, erregt wird. Das hat zur Folge, daß ein labiler Zwischenzustand zwischen homöopolarer Bindung und Ionisation sich herausbildet, aus dem sich die Aktivität des Wasserstoffs und die große Reaktionsfähigkeit des System erklären läßt. Die Oxalsäure erleidet Zersetzung durch verschiedene im System vorhandene reduzierbare Metallsalze nach III, oder durch molekularen Sauerstoff nach IV und V, wobei gleichzeitig die Kohlenstoffkette der Oxalsäure gesprengt wird.





Durch weitere Untersuchungen wurden auch hierfür Anhaltspunkte gewonnen. Die reduzierende Wirkung löst nicht die CO-Gruppe des Oxalsäuremoleküls aus, wie früher angenommen wurde, denn reines CO-Gas reduziert bei der Bestrahlung durch die Quecksilber–Quarz-Bogenlampe ebenso wie reines NO-Gas Mercurichlorid, aber auch ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wie ausgedehnte Versuche ergaben. Aktivierte Oxalsäure reduziert nun auch Mercurisalze, aber nicht Silbersalze. Die früher beschriebene Reduktionswirkung der Silbersalze beruht auf einer anderen Erscheinung.

Versuchsreihen mit gasförmigem Wasserstoff deuten auf die Reaktionsfähigkeit des aktivierten Wasserstoffes hin. *Reiner Wasserstoff reduziert bei kurzer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht stark Mercurisalze, nicht aber ammoniakalisch-alkalische Silberlösungen.* Diese Versuche lassen sich jederzeit leicht ausführen; wir halten daher eine genaue Beschreibung für überflüssig. Diese Tatsache ist also geeignet unsere Auffassung von der Aktivierung des Wasserstoffes im Oxalsäuremolekül wesentlich zu stützen.

Auf die Art des unbeständigen Zwischenproduktes weisen auch schon die erwähnten interessanten Beobachtungen Torsten Thunbergs hin.

Versuche mit Methylenblau als bekanntem Wasserstoffacceptor wurden auch von uns unter besonderen Be-

Digitized by Google

dingungen durchgeführt. Methylenblau wird glatt entfärbt und zwar in noch ausgeprägterem Maße als Thunberg angibt.

Um uns eine vertiefte Kenntnis dieser Zusammenhänge zu verschaffen, wurden auch andere Verbindungen in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen, worüber wir demnächst berichten möchten. Es handelt sich um Aktivierungen der Malon-, Bernstein-, Wein- und Citronensäure, welches Gebiet wir uns vorläufig noch sichern möchten, zumal der eine von uns durch seine Versetzung nach Santiago de Chile an einer Veröffentlichung vorläufig verhindert ist.

Nach Niederschrift unserer Veröffentlichung erschien von F. Kraus und E. Bruchhaus[1]) eine Kritik unserer vor über einem Jahr erschienenen Arbeit „Über eine aktivierte Form der Oxalsäure".[2]) Wir glauben, daß eine Antwort unsererseits auf die Ausführungen durch die jetzigen Versuche gegenstandslos geworden ist. Es müßte denn sein, daß von den genannten Autoren der Beweis erbracht würde, daß bei der Oxydation der Oxalsäure unter den von *uns* angeführten Bedingungen sich große Mengen von Ameisensäure bilden, die sich dann — dies verlangen unsere qualitativen und quantitativen Nachweisreaktionen — sofort wieder in Oxalsäure zurückverwandeln.

Es ist mir ein herzliches Bedürfnis, Herrn Geheimrat W. Manchot für die großzügige Unterstützung durch die Überlassung mehrerer Apparate, wie Quecksilber-Quarzlampe, Spektrographen u. a. auch an dieser Stelle aufrichtig zu danken.

---

[1]) B. 62, 487 (1929). [2]) B. 61, 521 (1928).

Digitized by Google

Studien in der Fenchenreihe. I;

von *Gust. Komppa.*[1])

Über die Ozonisation und Konstitution der Fenchene.

von *Gust. Komppa* und *R. H. Roschier.*

[Aus dem chem. Laborat. d. Techn. Hochschule in Finnland.]

(Eingelaufen am 25. März 1929.)

Die in dieser Abhandlung publizierten Resultate bilden eigentlich eine Fortsetzung der Untersuchung, die der eine von uns schon vor 15 Jahren mit seinem damaligen Mitarbeiter S. V. Hintikka begonnen hatte[2]) und bis jetzt nur in der Dissertation von R. H. Roschier[3]) veröffentlicht wurden. Den ersten Teil dieser Doktorarbeit, die Ozonisation des Apobornylens, hat der eine von uns schon früher in umgearbeiteter Form in diesen Annalen veröffentlicht[4]), aber der zweite, vielleicht wichtigere Teil, ist aus Mangel an Zeit bis jetzt in allgemein zugänglichen Zeitschriften unpubliziert geblieben.

Vor dieser Arbeit waren unsere Kenntnisse von der Konstitution der Fenchene kurz zusammengefaßt folgende: Der Fenchen genannte Kohlenwasserstoff ist ein Gemisch von mehreren Terpenen, die entweder semicyclisch oder, niedriger siedend, ringungesättigt sind. Unter den letztgenannten gibt es wahrscheinlich noch einen gesättigten, tricyclischen Kohlenwasserstoff.

Für das bestbekannte Fenchen Wallachs *d-l-Fenchen*, nach unserer[5]) Nomenklatur *α-Fenchen*, muß man die Strukturformel I als sichergestellt annehmen:

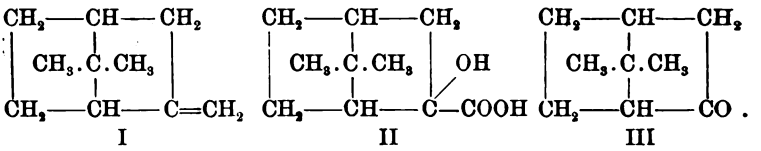
[1]) Frühere Mitteilungen: B. 46, 645 (1913); 47, 936 (1914); Annal. Acad. Scient. Fennicae Ser. A. Tom. VII, No. 14 (1916); Tom X, No. 3 (1917); No. 15 (1917); No. 18 (1917); Tom. XXIV, No. 9 (1925); Tom. XXVI, No. 13 (1926).

[2]) Komppa u. Hintikka, B. 47, 936 (1914).

[3]) Über die Ozonisation des Apobornylens und der verschiedenen Fenchene, Helsinki 1917. [4]) A. 429, 175 (1922).

[5]) Annal. Acad. Scient. Fennicae Ser. A. Tom. VII, No. 14 (Ref. C. 1917, I. 407).

Digitized by Google



I II III

Denn die Oxydation desselben nach Wallach zu α-Oxyfenchensäure (II) (= D-l-Oyyfenchensäure) und α-Fenchocamphoron (III) (=D-d-Fenchocamphoron macht den semicyclisch ungesättigten Bau sehr wahrscheinlich. Die Konstitution des α-Fenchocamphorons ist wieder vollkommen sichergestellt, sowohl auf Grund der von Komppa[1]) ausgeführten Totalsynthese, als auch weil aus diesem Keton beim Oxydieren sowohl mit Kaliumpermanganat als auch mit Salpetersäure Apocamphersäure entsteht, deren Konstitution wieder durch Komppas Totalsynthese feststeht. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der obigen α-Fenchocamphoronformel ist die Oxydation des Ketons mit Caroscher Säure zu Apocampholid[2]). Eine noch weitere Bestätigung hat die Formel des α-Fenchens durch die refraktometrischen Bestimmungen Wallachs[3]) und Auvers[4]), sowie durch die Ozonisationsarbeiten von Komppa u. Hintikka[5]) erfahren.

Große Unklarheit herrschte indessen in bezug auf die Konstitution des *β-Fenchens* (Wallachs *D-d*-Fenchen). Semmler nannte es Isofenchen und schrieb ihm in seinem bekannten Handbuch Formel IV zu, ohne einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Formel zu liefern.

Die Entstehung von β-Oxyfenchensäure (= *D-d*-Oxyfenchensäure Wallachs) und β-Fenchocamphoron (= *D-l*-Fenchocamphoron Wallachs), die mit den vorerwähnten entsprechenden Verbindungen aus α-Fenchen isomer sind, läßt allerdings *vermuten*, daß auch das β-Fenchen eine semicyclische Struktur habe. Die weitere Oxydation des β-Fenchocamphorons hatte aber, bis zu unseren Versuchen, keine andere Erklärung über dessen Bau gebracht, als daß jenes Keton ein anderes Kohlenstoffskelett besitzt als das α-Fenchocamphoron. Dr. Neumann hat nämlich in Wallachs Laboratorium bewiesen, daß, während man bei der Oxydation von α-Fenchocamphoron Apocamphersäure bekommt, diese

[1]) B. 47, 933 (1914).
[2]) Komppa u. Hintikka, B. 47, 934 (1914).
[3]) A. 362, 180 (1908). [4]) A. 387, 251 (1912).
[5]) B. 47, 936 (1914).

Digitized by Google

Säure beim Oxydieren des β-Fenchocamphorons *nicht* entsteht, sondern es bildet sich dabei vermutlich nur asymmetrische Dimethylbernsteinsäure.

Auch von der Struktur der in niedrig siedenden Fraktionen der Fenchene vermuteten ringungesättigten Kohlenwasserstoffe wußte man vor dieser unserer Arbeit nur sehr wenig mit Sicherheit. Teils hatte man alle möglichen, sogar ganz unwahrscheinlichen Strukturformeln aufgestellt, teils ist ihre Herleitung nur mit Worten erklärt worden.

Ehe wir nun dazu übergehen, über die von uns in dieser Arbeit erhaltenen theoretischen Resultate kurz zu referieren, wollen wir hier noch die von uns benutzte neuere Nomenklatur (a. a. O.) ein wenig näher betrachten.

Nach derselben bezeichnen wir als *α-Fenchen* das gewöhnliche *D-l*-Fenchen von Wallach, sowie dessen Antipoden (*L-d*) und die racemische Form. Alle aus diesem α-Fenchen erhaltenen Oxydationsprodukte, wie die höherschmelzende Oxyfenchensäure, das Fenchocamphoron und die übrigen Derivate mit unverändertem Kohlenstoffskelett bekommen ebenso das Präfix α; wogegen das *D-d*-Fenchen von Wallach, dessen optischer Antipode (*L-l*) und Racemat, welcher wieder die niedriger schmelzenden Oxyfenchensäuren und Fenchocamphorone geben, sowie alle ihre Derivate als *β-Fenchene* bezeichnet werden.

Das Wallachsche opt.-aktive *D-l*-Fenchen ist also nach dieser neuen Nomenklatur: *l-α-Fenchen*, sein *D-d*-Fenchen wieder *d-β-Fenchen* und die racemischen Formen derselben (die man übrigens nach der alten Nomenklatur gar nicht voneinander unterscheiden konnte) müssen *dl-α* und *dl-β-Fenchen* heißen.

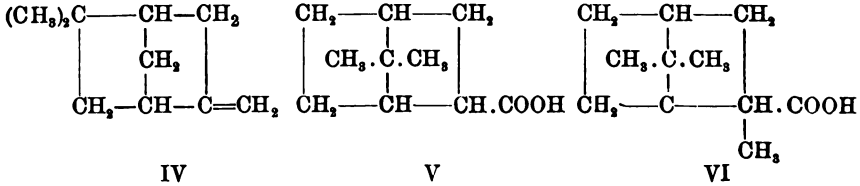
α-Fenchen (I).

Beim Ozonieren des nach Wallach aus Fenchylchlorid dargestellten, stark linksdrehenden *l-α*-Fenchen, bekamen wir, wie es schon nach den von Komppa u. Hintikka[1]) früher gemachten Versuchen zu erwarten war, ein *Ozonid*, welches bei der Spaltung *α-Fenchocamphoron* (etwa 50 Proc., III) und einen bei 120—133° (10 mm) siedenden *aldehydartigen* Stoff und dazu noch eine bei 71,5—72° schmelzende *Monocarbonsäure*. Die zwei letztgenannten Stoffe hatten ja Komppa u. Hintikka auch schon bekommen, aber noch

[1]) B. 47, 936 (1914).

Digitized by Google

nicht genauer untersucht. Wir wollten jetzt feststellen, wie die Bildung und Konstitution dieser zwei Körper mit der schon ziemlich sicheren Strukturformel (I) des α-Fenchens zusammenhing. Und es zeigte sich, daß die Säure keine Keto-Aldehyd- oder Oxygruppe enthielt. Auf Grund der Kaliumpermanganat-Reaktion ist sie gesättigt und da sie ebenso viele Kohlenstoffatome enthält wie das α-Fenchen, kann man dieser Säure kaum eine andere Strukturformel als (V) geben:



IV V VI

Die Säure wäre also *Dimethyl-7,7-bicyclo-[1,2,2]-heptan-carbonsäure-2,* oder von uns hier kürzer *l-α-Fenchenylansäure* genannt. Gemäß dieser Konstitution wäre diese Säure ein niederes Homologen der Camphancarbonsäure von Zelinsky[1]) (von Bredt *allo*-Camphancarbonsäure genannt) und mit der damit identischen Hydropinencarbonsäure von Houben[2]) (VI). Damit stehen auch alle ihre Eigenschaften im Einklang. Sie hat dieselbe Krystallform und dieselben Löslichkeitsverhältnisse; beide scheiden sich auch sehr leicht als Öle aus ihrer gesättigten Lösung aus. Und da nun, wie Komppa früher[3]) gezeigt hat, der Schmelzpunkt in der Aporeihe durch den Eintritt der Methylgruppe in die α-Stellung gewöhnlich nicht verändert wird, so sollte unsere α-Fenchenylansäure ungefähr denselben Schmelzpunkt zeigen wie die *allo*-Camphancarbonsäure, was auch der Fall ist, wie folgende Tabelle dartut.[4])

[1]) B. 35, 4417 (1902).

[2]) B. 35, 3695 (1902); 38, 3799 (1905); 43, 3435 (1910); A. 366, 60 (1909).

[3]) A. 370, 215 (1909).

[4]) Wir haben später die racem. Form dieser Säure total synthetisiert, und auf diese Weise die Richtigkeit dieser Konstitution erhärtet. Annal. Acad. Scient. Fennicae. Ser. A. Tom. X, No. 18 (1917).

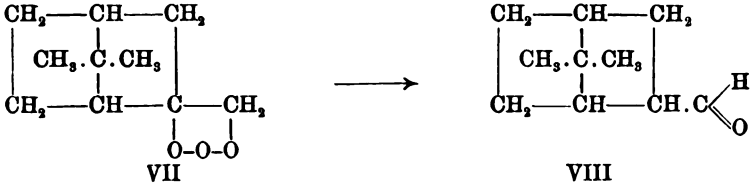
Digitized by Google

allo-Campho-carbonsäure, Zelinsky	69—71°
Hydropinen-carbonsäure, Houben	72—74°
l-α-Fenchenylansäure, von uns	71,5—72°

Auch ihre Anilide schmelzen ziemlich gleich:

Hydropynen-carbonsäure-anilid, Houben	151°
α-Fenchenylansäure-anilid von uns	149,5—150°

Der bei der Spaltung erhaltene Aldehyd ließ sich leider nicht in reinem Zustande isolieren: Er gab bei der Analyse einen zu hohen Sauerstoffgehalt und war infolgedessen entweder Peroxyd- oder vielleicht auch Lacton-haltig; ganz wie das analoge, semicyclische Camphen bei der Ozonisation nicht nur Keton (Camphenilon), sondern auch Säuren und ein Lacton (Dimethyl-norcampholid) gibt.[1]) Immerhin entstanden aus diesem unreinen Aldehyd bei der Oxydation an der Luft neue Mengen der α-Fenchenylansäure. Er muß also die Formel VIII besitzen.



VII VIII

Die Bildung der α-Fenchenylansäure und deren Aldehyd steht also keineswegs im Widerspruch mit dem semicyclischen Bau des α-Fenchens nach der Formel I, sondern im Gegenteil, sie bestätigt denselben.

β-Fenchen (IV).

Wie bekannt, erhält man nach Wallach je nach der Darstellungsweise des Fenchylchlorids bei dessen weiterer Behandlung entweder α- oder β-Fenchen, aber sehr selten — wenn überhaupt je — in ganz reinem Zustande. Besonders ist das β-Fenchen gewöhnlich mit viel α-Fenchen gemischt. Aus Fenchylamin und salpetriger Säure kann man dagegen von β-Fenchen freies α-Fenchen darstellen, wie Wallach[2])

[1]) Siehe Semmler B. 42, 246 (1909); Komppa u. Hintikka, B. 42, 898 (1909); Harries u. Palmen, B. 43, 1422 (1910).

[2]) A. 362, 177 (1908).

Digitized by Google

schon gefunden hat. Wir[1]) fanden nun, daß man beinahe völlig α-fenchenfreies β-Fenchen mit ziemlich guter Ausbeute erhält, zwar gemischt, insbesondere mit niedrigsiedenden Isomeren, über welche später näher gesprochen werden soll, wenn man aus Fenchylalkohol mittels K- oder Na-bisulfat Wasser abspaltet. Diese Methode wurde hier zur Darstellung des β-Fenchens benutzt.

Als Ausgangsmaterial wurde absichtlich rac. Fenchylalkohol (Siedep. 198°, Schmelzp. 33—35°) gewählt, um später die erhaltenen Fenchene direkt mit den möglicherweise synthetisierbaren Fenchenen zu vergleichen. Das erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch siedete hauptsächlich zwischen 140 und 156°. Nach sehr sorgfältigem Fraktionieren hatten die Hauptfraktionen folgende Eigenschaften:

I. Siedep. 141—143°; $D_4^{17} = 0{,}8476$; $n_D^{17} = 1{,}45424$; MR = 43,53,
II. Siedep. 145—147°; $D_4^{17} = 0{,}8547$; $n_D^{17} = 1{,}46072$; „ = 43,71,
III. Siedep. 151—153°; $D_4^{17} = 0{,}8598$; $n_D^{17} = 1{,}46620$; „ = 43,89.

Berechnet MR für $C_{10}H_{16}$ $\overline{\Gamma}$ = 43,51.

Auf Grund der optischen Konstanten war die erste Fraktion (I) ein ziemlich rein endocyclicher (auf Grund des relativ hohen spez. Gew. vielleicht doch mit etwas tricyclichem gemischter), Fraktion (III) ein semicyclicher Kohlenwasserstoff; wogegen die zweite Fraktion aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemisch von mehreren Isomeren darstellte.

Die höchstsiedende und größte Fraktion (III) bestand, wie die Ozonisation zeigte, aus ziemlich reinem *β-Fenchen.*

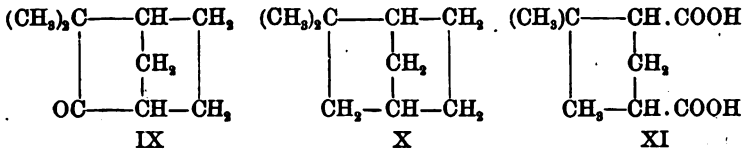
Mit gewaschenem Ozon behandelt, bekamen wir daraus ein sirupartiges *Ozonid* von normaler Zusammensetzung, das aber etwas O-reichere Verbindungen enthielt. In Eisessiglösung *gespalten,* entstand daraus, wie auch aus den entsprechenden α-Verbindungen, ein *Fenchocamphoron* $C_9H_{14}O$; dessen *Semicarbazon* bei 193—195° schmolz und mit dem Semicarbazon des β-Fenchocamphorons (Schmelzp. 195—196°), das aus rac. β-Fenchen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Wallach dargestellt war, gemischt, keine Schmelzpunktsdepression gab.

Aus dem aus nicht ganz reinem Semicarbazon regene-

[1]) Annal. Acad. Scient. Fenn. Ser. A. Tom. VII. No. 14 (1915); C. 1917, I, 407.

Digitized by Google

rierten Keton konnte bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat eine *kleine* Menge *cis-Apocamphersäure* isoliert werden. Wir charakterisierten sie durch ihr bei 175° schmelzendes Anhydrid. Dieser Umstand bewies, daß der betreffende Kohlenwasserstoff, „β-Fenchen vom Siedepunkt 151—153°", noch kleine Mengen α-Fenchen enthalten hatte. Das Hauptprodukt der Oxydation bestand aber aus einer, mit der Apocamphersäure isomeren Säure vom Schmelzp. 144—145°. Diese Säure ist identisch mit der Säure, welche der eine von uns schon 1914 mit seinem Schüler J. Lyytinen[1]) durch Oxydation des rac. β-Fenchocamphorons (dargestellt nach Wallach) erhalten hatte. Später haben wir[2]) dieselbe Säure auch aus Apocyclen [nach der Hydratation desselben, und bei der Oxydation des erhaltenen Alkohols (β-Fenchocamphorol)] bekommen. Die Säure ist auch identisch mit der *Apo-fenchocamphersäure* von Nametkin und Chuchrikowa[3]), welche die Verfasser durch Oxydation des Camphenilans mit verdünnter HNO_3 und des „β-Isocamphenilons" mit $KMnO_4$ erhalten haben. Da die Konstitution des Camphenilons auf Grund der Totalsynthese desselben von Komppa und Hintikka nur der Formel IX entsprechen kann, so ist das Camphenilan nach X und die daraus durch Oxydation mit verdünnter HNO_3 nach Nametkin erhaltene, mit Apocamphersäure isomere Säure nach der Formel XI zusammengesetzt, womit auch alle ihre Eigenschaften in gutem Einklang stehen.



IX X XI

Nametkins „β-Isocamphenilon" ist wieder auf Grund

---

[1]) Siehe dessen begutachtete Diplomarbeitbeschreibung vom Herbst 1914.

[2]) A. 429, 175 (1927); u. Roschier, Dissertation 1917.

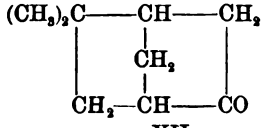
[3]) C. 1916, I. 885.

Digitized by Google

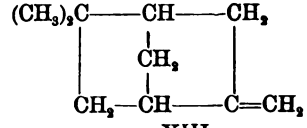
seiner Eigenschaften identisch mit dem β-Fenchocamphoron, wie aus folgender Tabelle hervorgeht[1]):

	β-Isocamphenilon, Nametkin und Chuchrikowa aus Camphenilan	β-Fenchocamphoron, Komppa und Roschier
Keton, Schmelzpunkt	63 —65°	64— 66°
Keton, Siedepunkt	196 —196,5°	196—197°
Semicarbazon, Schmelzpunkt	192 —193°	195—196°
Säure $C_9H_{14}O_2$, Schmelzpunkt	144,5—145°	144—145°
Löslichkeit der Säure in 100 g H_2O	0,72 — bei 19°	0,83— bei 25°

Aus allem diesen geht nun hervor, daß das β-Fenchocamphoron nur die Formel XII besitzen kann, und hieraus folgt wieder für das β-Fenchen die Strukturformel XIII:



XII



XIII

γ-Fenchen und δ- oder Iso-fenchen.

Der bei 145—147° siedende Kohlenwasserstoff zeigte sich bei der Ozonisation wieder als eine Mischung von ringungesättigten Verbindungen. Nach der Zersetzung des

[1]) Dagegen irrt sich Herr Nametkin, wenn er nach seiner interessanten Publikation in diesen Annalen 438, 185 (1924) glaubt, daß sein β-Isocamphenilon mit dem Isocamphenilon von Komppa und Hintikka [A. 387, 293 (1911)] — identisch sein sollte, denn wie K. u. H. später [Bl. [4] XXII, 15 (1917)] gezeigt haben, ist dasselbe identisch mit dem Santenon und hat nicht die zuerst von den Verff. angenommene Konstitution. Das Isocamphenilon von K. u. H. und das β-Isocamphenilon von N. sind also nicht miteinander zu vergleichen.

In der allerletzten Publikation von Nametkin A. 467, 191 (1929), welche erst nach Fertigstellung dieses Manuskripts in meine Hände gekommen ist, vergleicht er auch jetzt richtig unser β-Fenchocamphoron (er nennt es nur α-Isocamphenilon) mit seinem Isocamphenilon.

Auch ich habe Apocyclen, auf ganz ähnliche Weise wie er, jetzt dargestellt; siehe: Annal. Acad. Scient. Fenn. Ser. A. Tom. XXVI. No. 2 (1926). Komppa.

Digitized by Google

Ozonides bekamen wir eine bei 118—120° (10 mm) siedende Aldehydfraktion, welche mit Semicarbazidmischung behandelt, ein *Disemicarbazon* vom Schmelzp. 219° gab, entsprechend einem Dialdehyd oder Ketoaldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$. Wurde der nicht über das Di-semicarbazon gereinigte Aldehyd (XVI) vom Siedep. 118—120° entweder mit Kaliumpermanganat oder mit Silberoxyd weiter oxydiert, so bekamen wir eine bei 173—174° schmelzende Säure, die sich mit der *d,l-cis-Fenchocamphersäure* (XX) identisch erwies, und außerdem trat noch eine ölige *Monocarbonsäure* der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ auf. Diese Monocarbonsäure bildete ein charakteristisches *Mono-semicarbazon* vom Schmelzpunkt 220—221° und ließ sich mit Kaliumhypobromitlösung unter Abspaltung von Bromoform, zu einer mit der Apofenchocamphersäure isomeren (ziemlich sicher stereoisomeren[1]) Säure vom Schmelzp. 147—148° weiter oxydieren (XIX).

Außer der Aldehydfraktion bekamen wir aus den Ozonidspaltungsprodukten noch eine höher siedende Säurefraktion, aus der dieselbe Ketosäure mit dem bei 220—221° schmelzenden Semicarbazon sich isolieren ließ.

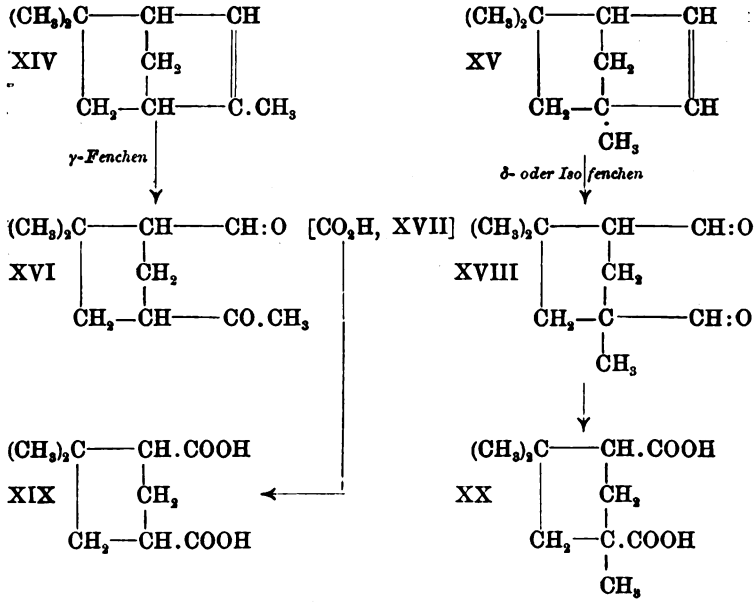
Aus diesen experimentellen Ergebnissen geht nun hervor, daß die Fraktion vom Siedep. 145—147° aus *zwei* verschiedenen Fenchenen besteht. Von diesen muß das den Hauptanteil der Fraktion bildende Fenchen, welches auch den Ketoaldehyd, die Ketosäure, und weiter die *trans*-Apofenchocamphersäure liefert, die Formel XIV besitzen, während das in geringerer Menge auftretende, den Dialdehyd und die Fenchocamphersäure gebende Fenchen die Strukturformel XV haben muß.

Der *niedrigst*, bei 141—143° siedende Kohlenwasserstoff gab nach der Spaltung des Ozonisationsproduktes hauptsächlich aldehydische und saure Bestandteile.

---

[1]) Es ist auch dem einen von uns, zusammen mit T. Hasselström später gelungen, die gewonnene Apofenchocamphersäure vom Schmelzpunkt 144—145° durch Erhitzen ihrer Ester mit einer kleinen Menge Na-methylat in die stereoisomere Form (Schmelzp. 147—148°) überzuführen. Siehe auch Nametkin, A. 438, 185 (1924).

Digitized by Google



Zwar bekamen wir dabei in sehr kleiner Menge auch ein leicht flüchtiges, öliges Keton, $C_9H_{14}O$, dessen Semicarbazon bei 209° schmolz, und welches mit Kaliumpermanganat oxydiert, eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$ vom Schmelzp. 117—118° gab, aber die Menge derselben war so klein, daß wir die nähere Konstitution desselben nicht genauer bestimmen konnten, und es ist anzunehmen, daß das Keton aus einer geringen Verunreinigung der Fraktion 141—143°, oder auch durch abnorme Spaltung des Ozonids entstanden ist.

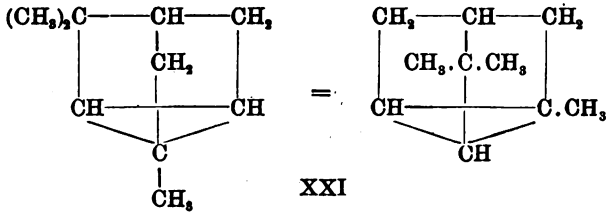
Aus den oberhalb 110° (11 mm) siedenden Spaltungsprodukten konnte mit Semicarbazidlösung das schon früher erwähnte bei 220—221° schmelzende Semicarbazon der Ketosäure (XVII), obgleich nur in geringer Menge, isoliert werden. Mit Kaliumpermanganat oxydiert gab diese Fraktion aber *d,l-cis-Fenchocamphersäure* in reichlicher Menge. Auch die mit Bicarbonatlösung isolierte Aldehydfraktion lieferte bei der Oxydation dieselbe Fenchocamphersäure in guter Ausbeute.

Auch eine direkte Oxydation des bei 141—143° siedenden Kohlenwasserstoffs mit Kaliumpermanganat gab, neben einem öligen unangegriffenen Teil, nur *d,l-cis-Fenchocamphersäure.*

Digitized by Google

Aber sowohl bei der Ozonisation wie auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat blieb immer ein Teil des Kohlenwasserstoffs unverändert zurück. Von sauren Bestandteilen befreit siedete er bei 142—143° und hatte folgende physikalische Eigenschaften: $D_4^{16,5} = 0{,}8624$; $n_D^{16,5} = 1{,}45364$; MR = 42,73. Der Molekularrefraktion nach war der Kohlenwasserstoff *tricyclisch* und hatte dieselben physikalischen Konstanten wie Aschans[1]) aus flüssigem Pinenchlorhydrat dargestelltes „*β*-Pinolen" oder, wie er es auch später nennt, *Cyclofenchen*. Ins Hydrochlorid verwandelt, schmolz der Stoff bei 26—28° (Schmelzpunkt des *β*-Pinolenhydrochlorids 27,5—29°); er wäre demgemäß mit *β*-Pinolen oder Cyclofenchen identisch. In der Bertram-Walbaums-Reaktion gab er *Isofenchylalkohol* und nach dem Oxydieren des letztgenannten *d,l-cis-Fenchocamphersäure*.

Aus allem diesen geht nun deutlich hervor, daß die bei 141—143° siedende Kohlenwasserstoff-Fraktion aus einem Gemisch von etwas *Cyclofenchen* (= *β*-Pinolen) (XXI), und dem *δ*- oder Isofenchen (XV) besteht, welches auch in der vorerwähnten, bei 145—147° siedenden Fraktion vorkommt.



XXI

Auf Grund der oben beschriebenen Ozonisationsarbeiten haben wir also bewiesen, daß es *mindestens fünf verschiedene Fenchene* gibt, von denen zwei semicyclisch, zwei endocyclisch und eines tricyclisch gebaut ist, nämlich:

α-Fenchen (I); Siedep. 155—156°; $D_4^{20} = 0{,}8670$; $n_D^{20} = 1{,}47133$; MR = 43,83.

β-Fenchen (IV); Siedep. 151—153°; $D_4^{20} = 0{,}8596$; $n_D^{20} = 1{,}46581$; MR = 43,89.

γ-Fenchen (XIV); Siedep. 145—147°; $D_4^{17} = 0{,}8547$; $n_D^{17} = 1{,}46072$; MR = 43,71.

[1]) A. 387, 24 (1912).

Digitized by Google

δ- oder Isofenchen[1]) (XV); Siedep. 139—140°; $D_4^{20} = 0{,}8433$; $n_D^{20} = 1{,}44862$.[2])

Cyclofenchen (Formel XXI); Siedep. 142—143°; $n_4^{16{,}5} = 0{,}8624$; $n_4^{16{,}5} = 1{,}45364$; MR = 42,73.

Experimenteller Teil.

α-Fenchen (I).

Das von uns jetzt zur Ozonisation benutzte α-Fenchen war kräftig linksdrehend, nach Wallach aus Fenchylchlorid dargestellt, und besaß folgende Eigenschaften: Siedep. 155—160°; $D_4^{17{,}5} = 0{,}8670$; $n_D^{17{,}5} = 1{,}46729$; MR = 43,61, Ber. $\overline{|} = 43{,}51$; $[\alpha]_D^{20} = -32{,}32$.

l-α-Fenchenozonid.

5 g l-α-Fenchen wurden in Petroläther mit gewaschenem Ozon behandelt, bis die Lösung kein Brom mehr entfärbte. Aus der Lösung wurde dann der Petroläther im Vakuum (unterhalb 20°) abdestilliert, der Rest blieb 24 Stunden im Vakuumexsiccator stehen und wurde dann analysiert.

0,1570 g Subst.: 0,3658 g CO_2, 0,1291 g H_2O. — 0,2050 g Subst.: 0,4790 g CO_2, 0,1670 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3$	Ber.	C 65,18	H 8,76	
$C_{10}H_{16}O_4$	Ber.	„ 59,97	„ 8,06	
	Gef.	„ 63,56, 63,65	„ 9,20, 9,15.	

Das Ozonid war vielleicht nicht *ganz* vom Lösungsmittel befreit, aber man kann immerhin aus den Analysenzahlen schließen, daß es auch sauerstoffreichere Verbindungen enthielt, als dem normalen Ozonid entspricht.

Es ist ein dickes farbloses Öl, welches beim Erhitzen nicht explodiert und sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln löst, nur in Ligroin schwer.

Spaltung des Ozonids in Eisessiglösung.

40 g l-α-Fenchen wurden in 120 g Eisessig ganz wie oben mit Ozon behandelt und die gesättigte Lösung darnach 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der

[1]) Nach Semmler Iso-allofenchen zu nennen. Von Nametkin „Fenchylen" und von Qvist Iso-fenchylen genannt.

[2]) Diese Konstanten für das reinste δ-Fenchen, dargestellt von meinem Schüler E. Andelin, Jahr 1915, hat mein Assistent Dr. T. Hasselström bestimmt. Komppa.

Digitized by Google

Lösung entwich reichlich Gas, welches CO enthielt. Beim Destillieren unter 11 mm Druck ging unter 40° nur Eisessig über, bei 80—110° siedete *α-Fenchocamphoron*, wovon man 22 g erhielt. Dann wurde die Destillation unterbrochen und der Kolbeninhalt (25 g) wurde, um die sauren und neutralen Spaltungsprodukte voneinander zu trennen, in ätherischer Lösung mit Bicarbonatlösung geschüttelt.

d-α-Fenchocamphoron (III). Die Fraktion 80—100° (11 mm) wurde in ätherischer Lösung mit verdünnter Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei ging alles zwischen 198—200° als festes α-Fenchocamphoron über, dessen auf gewöhnliche Weise dargestelltes *Semicarbazon* bei 220—221° schmolz. Das Keton ist mit dem „*D-d-Fenchocamphoron*" nach Wallach, aus *l-α*-Fenchen erhalten, identisch, denn eine Mischung der entsprechenden Semicarbazone schmolz auch bei 220—221°.

l-α-Fenchenylansäure (V) *und deren Aldehyd* (VIII). Der in Bicarbonatlösung nicht lösliche Teil des Kolbeninhalts wurde nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers im Vakuum destilliert. Er siedete bei 120—133° (10 mm) und bildete ein gelbliches Öl, das schon in der Kälte Fehlingsche Lösung reduzierte und auch die übrigen Aldehydreaktionen gab. Die Reindarstellung des Aldehyds gelang indessen nicht. Die Analyse bewies das Vorhandensein eines sauerstoffreicheren Stoffes, der am besten der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ entsprach. Er war also entweder Peroxyd-, oder vielleicht noch eher Lacton-haltig. Auch gelang es uns nicht, daraus ein krystallisierendes Semicarbazon zu erhalten.

Aus der obengenannten Bicarbonatlösung wurde eine organische Säure freigemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der ölige Rest genau mit Natronlauge neutralisiert und die neutrale Salzlösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Krystallisation begann. Beim Erkalten schied sich das Natriumsalz der neuen Säure in schönen glänzenden Schuppen aus.

Digitized by Google

Dieses wurde umkrystallisiert, in wenig Wasser gelöst, und die Säure wieder mit Mineralsäure freigemacht. Anfangs schied sich diese als Öl aus, wurde aber bald krystallinisch. Am besten wurde sie aus heißem Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise konnte man die *neue Säure* in ein paar cm-langen Nadeln, die bei 71,5—72° schmolzen, erhalten.

Gegen Kaliumpermanganatlösung verhielt sich die Säure vollständig gesättigt. Sie bildet weder Semicarbazon noch Phenylhydrazon. Nach einem Oxydationsversuch mit Hypobromitlauge wurde die Säure unverändert regeneriert. Sie enhält also keine Aldehyd-, Keto-bzw. Methylketogruppe.

0,1309 g Subst.: 0,3407 g CO_2, 0,1118 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 71,38 H = 9,59 Gef. C 71,01 H = 9,56.

0,1240 g Säure, in Alkohol gelöst, verbrauchen 7,40 ccm $^1/_{10}$-n-Kalilauge; Ber. 7,37 ccm für $C_9H_{15}.CO_2H$.

0,0850 g Säure verbrauchten 5,02 ccm; Ber. 5,05.

Die neue Säure, die wir *α-Fenchenylansäure* nennen wollen, ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, in kaltem Wasser aber sehr schwer, in heißem leichter. Eine optische Bestimmung in Ätherlösung zeigte eine schwache Linksdrehung.

Ausgehend von der neutralen Ammoniumsalzlösung der Säure wurde die Löslichkeit der verschiedenen Salze untersucht.

Mit Kupferacetat fiel das *Kupfersalz* hellblau, unklar krystallinisch aus. In heißem Wasser ist es schwer, in kaltem ein wenig leichter löslich. Die Kupferbestimmung zeigte, daß hier ein basisches Salz vorliegt. Das *Bleisalz* ist schwer löslich sowohl in heißem wie in kaltem Wasser. Zinkacetat fällt das *Zinksalz* aus, wenn man aber kaltes Wasser hinzufügt, löst es sich; beim Erhitzen fällt es wieder aus. Das *Eisensalz* ist schwer löslich in kaltem Wasser, beim Erwärmen löst es sich jodoch. *Calcium-* und *Magnesiumsalz* sind leicht löslich. Das *Silbersalz* ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich aber beim Erwärmen, wird jedoch zugleich teilweise zersetzt; auch gegen Licht ist es empfindlich.

l-α-Fenchenylansäure-anilid, 0,3 g *l-α*-Fenchenylansäure ließ man mit 0,37 g PCl_5 reagieren; als die Reaktion nachgelassen hatte, wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Zu dem Reaktionsprodukt wurde dann nach dem Erkalten 0,5 g Anilin hinzugefügt und das Gemisch kurze Zeit wieder auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten säuerten wir mit verdünnter Salzsäure an, filtrierten das zurückgebliebene feste *Säureanilid* ab, worauf es mit Wasser gut ge-

Digitized by Google

waschen und auf Tonplatten gestrichen wurde. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in feinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 149,5 bis 150° schmelzen.

0,1190 g Subst.: 0,3434 g CO_2, 0,0948 g H_2O.

$C_{16}H_{21}NO$ Ber. C 78,96 H 8,70 Gef. C 78,72 H 8,91.

β-Fenchen (IV).

Darstellung aus Fenchylalkohol.

Der hierbei angewandte Fenchylalkohol war racemisch inaktiv. Er siedete bei 198° und schmolz bei 33—35°.

Ein Teil Fenchylalkohol und drei Teile geschmolzenes Kaliumbisulfat (später wurde Natriumbisulfat mit ebenso gutem Resultat angewendet) wurden im Mörser zu einem feinen homogenen Gemisch zerrieben und dieses in eine tubulierte Retorte gefüllt. Die Retorte wurde im Ölbade sorgfältig mit Asbest bedeckt, auf 180° erhitzt, unter Einleiten eines langsamen Kohlensäurestroms. Bei 160—170° setzte in der Retorte eine Reaktion ein, und der entstandene Kohlenwasserstoff begann durch das Kühlrohr langsam zu destillieren. Die Vorlage war, zur Neutralisation des mit dem Kohlenwasserstoff übergegangenen sauren Wassers, mit etwas Natronlauge versetzt. Man versuchte die Temperatur im Ölbade so niedrig zu halten, daß das entstandene Fenchen gerade noch überdestillierte; zuletzt wurde die Wärme doch auf 190—195° gesteigert. Die Destillation dauerte je nach der Menge des Gemisches 6—12 Stunden. Nach beendigtem Erhitzen war der Inhalt der Retorte — falls das Erhitzen richtig ausgeführt worden war — eine graue, poröse Masse, die bei Berührung zu einem feinen Mehl zerfiel.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Bei der ersten Destillation siedete der größte Teil von 145—160° und im Destillationskolben blieb nur etwas Fenchylalkohol zurück. Die Menge des bei 145—160° siedenden rohen Fenchens betrug durchschnittlich bis 70 Proc. vom Gewicht des angewandten Fenchylalkohols, 80 Proc. der theoretischen Menge entsprechend. Aus 130 g Rohfenchen erhielten wir nach mehrmaliger Fraktionierung über Natrium und unter Anwendung eines gut funktionierenden Youngschen Dephlegmators folgende Fraktionen:

Digitized by Google

140—147°	17 g	13%	D_4^{20} = 0,8504	n_D^{20} = 1,4568	MR = 43,59
147—151	49	38	„ = 0,8540	„ = 1,4612	„ = 43,76
151—154	12	9	„ = 0,8561	„ = 1,4649	„ = 43,96
154—156	31	24	„ = 0,8590	„ = 1,4680	„ = 44,05
156—160	9	7	—	—	—
160—165	4	3	—	—	—

Die vier oben genannten Fraktionen gaben schließlich, wiederum nach sehr oft wiederholten Destillationen, folgende, innerhalb eines engeren Temperaturintervalls siedende Fraktionen:

I. Siedep.	141—143°;	D_4^{17} = 0,8476;	n_D^{17} = 1,45424;	MR = 43,53
II. „	145—147	„ = 0,8547	„ = 1,46072	„ = 43,71
III. „	151—153	„ = 0,8598	„ = 1,46620	„ = 43,89

Ber. für $C_{10}H_{16}$: MR = 43,51.

Auf Grund der optischen Eigenschaften und des spez. Gewichtes wäre die niedrigst siedende Fraktion I ein ziemlich rein endocyclischer, vielleicht gemischt mit einem tricyclischen Kohlenwasserstoff, die höchst siedende Fration III wieder ein semicyclischer Kohlenwasserstoff, wogegen die Fraktion II ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen sein könnte.

Ozonisation des d,l-β-Fenchens, Siedep. 151—153°.

Das in *Petrolätherlösung* auf die übliche Weise dargestellte *Ozonid* des bei 151—153° siedenden Fenchens ist ein dickes, sirupartiges Öl. Die Verbrennungsanalyse legt dar, daß es sauerstoffreichere Verbindungen enthält, als der Formel des normalen Ozonids entspricht.

0,1038 g Subst.: 0,2400 g CO_2. 0,0803 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$	Ber.	C 59,97	H 8,06.
$C_{10}H_{16}O_3$	Ber.	„ 65,18	„ 8,76
	Gef.	„ 63,08	„ 8,66.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Ozonid ruhig, ohne zu explodieren.

Ozonisation in Eisessiglösung. 50 g des obigen *d,l-β*-Fenchens wurden in 150 g Eisessig gelöst und in die Lösung ein schneller Strom von gewaschenem, verdünntem

Digitized by Google

Ozon bei 15° eingeleitet. Als die Entwicklung weißer Dämpfe beendigt war und die Lösung nicht mehr Brom entfärbte, wurde das entstandene Ozonid durch Erwärmen der Lösung (etwa 20 Minuten) auf dem Wasserbade gespalten. Das Produkt wurde im Vakuum (11 mm) destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

20—45° Eisessig,
45—110° 20 g nach Fenchocamphoron riechendes Öl mit Ketoneigenschaften,
über 110° 27 g aldehydartige und saure Stoffe.

Sobald die Temperatur auf 110° gestiegen war, wurde die Destillation unterbrochen, der Kolbeninhalt in Äther gelöst und die Lösung mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt. Dabei blieben 17 g neutrale, aldehydartige Stoffe ungelöst, während aus der Bicarbonatlösung 10 g saure Stoffe mit Mineralsäure freigemacht wurden.

d,l-β-Fenchocamphoron (XII). Die obige bei 45—110° (11 mm) siedende Ketonfraktion wurde mit verdünntem Alkali gut geschüttelt und dann mit Wasserdampf destilliert. Das Keton ging dabei als ein charakteristisch nach Fenchocamphoron riechendes Öl über. Es wurde in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei ging es bei 185—195° über und verblieb ölig. Es wurde behufs Reinigung auf gewöhnliche Weise ins *Semicarbazon* übergeführt. Nach mehrmaliger Umkrystallisation aus verdünntem Methanol blieb der Schmelzpunkt bei 193—195° konstant.

0,1492 g Subst.: 26,9 ccm N (10°, 764 mm).

$C_{10}H_{17}N_3O_3$ Ber. N 21,53 Gef. N 21,60.

Wenn wir *d,l-β*-Fenchen vom Siedep. 151—153° mit Kaliumpermanganat nach Wallach oxydierten, bekamen wir auch *d,l-β-Fenchocamphoron*, dessen *Semicarbazon* bei 195—196° schmilzt. Mit obigem Semicarbazon vom Schmelzp. 193—195° gemischt, gab es keine Schmelzpunktsdepression.

Das *d,l-β*-Fenchocamphoron-semicarbazon krystallisiert aus Methylalkohol in abgestumpften Prismen.

d,l-Apofencho-camphersäure (XI). 3 g aus *nicht* ganz reinem obigem Semicarbazon regeneriertem Keton (*β*-Fenchocamphoron) wurden mit einer Lösung von 7,5 g Kalium-

Digitized by Google

permanganat, 3 g Kaliumhydroxyd und 200 ccm Wasser oxydiert, indem die Mischung mit der Maschine 4 Stunden lang bei 60° geschüttelt wurde, worauf die Farbe des Permanganats verschwunden war. Das unangegriffene Öl wurde mit Wasserdampf abdestilliert und die vom Braunstein abfiltrierte alkalische Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der konz. alkalischen Lösung wurde die organische Säure mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers erstarrte die Säure zu einer krystallinen Masse, die man behufs weiterer Reinigung mit Acetylchlorid in einer leicht geschlossenen Flasche über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Acetylchlorids in einer offenen Schale bei gewöhnlicher Temperatur wurde der feste Rückstand in Äther gelöst und die Lösung sorgfältig mit Natriumbicarbonatlösung extrahiert. Die in Ätherlösung zurückgebliebene neutrale Substanz wurde nach dem Abdunsten des Äthers aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert und schmolz dann konstant bei 175°. Mit Apocamphersäureanhydrid gemischt, rief sie keine Schmelzpunktsdepression hervor. Auch die übrigen Eigenschaften der, nur in ganz kleiner Menge erhaltenen neutralen Substanz waren denen des oben genannten Anhydrids ganz ähnlich. Das oxydierte Keton, bzw. der ozonierte Kohlenwasserstoff vom Siedep. 151—153° enthielt also eine kleine Menge der entsprechenden α-Verbindung.

Die aus der letztgenannten Bicarbonatlösung freigemachte organische Säure schmolz roh bei 140—142° und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei 144—145°.

0,1092 g Subst. verbrauchten 11,60 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge; ber. 11,73 ccm für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$.

Die erhaltene Säure krystallisiert in strahlenförmig zu Bündeln geordneten Prismen, deren Spitzen geradwinklig abgestumpft sind. Aus verdünnter Lösung können große, flache, rechteckige, anscheinend monokline Tafeln erhalten werden. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton

Digitized by Google

und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und sehr schwer in Benzol und Ligroin. 100 g Wasser lösen bei 25° 0,835 g Säure.

Die hier erhaltene Säure ist, wie schon im theoretischen Teil hervorgehoben worden ist, identisch mit der Säure, die der eine von uns mit J. Lyytinen durch Oxydation des *rac.* β-Fenchocamphorons, dargestellt nach Wallach, erhalten hat, und mit der Säure, die wir[1]) aus Apocyclen bekommen haben; denn diese Säure, gemischt mit der hier erhaltenen Säure, ruft kein Sinken des Schmelzpunktes hervor. Auch ist die Säure identisch mit der *Apofencho-camphersäure* von Nametkin und Chuchrikowa.[2])

Aus der neutralen Ammoniumsalzlösung fällt das *Kupfersalz* mit Kupferacetat als eine hellgrüne Fällung aus; es ist in Wasser, besonders in heißem, schwer löslich. Das *Silbersalz* ist schwer löslich, ebenso das *Bleisalz*. *Calcium-* und *Magnesiumsalze* fallen nicht aus. Das *Zinksalz* ist *charakteristisch*; in wenig Wasser ist es sowohl in der Kälte als in der Wärme leicht löslich; nach Verdünnen mit Wasser und Erhitzen fällt aber eine mikrokrystalline Fällung aus, die sich wieder beim Erkalten löst.

Ozonisation des bei 145—147° siedenden Kohlenwasserstoffs (γ-Fenchen).

Beim Ozonisieren von 30 g des bei 145—147° (nur ein sehr kleiner Teil ging bis 150° über) siedenden Fenchens in Eisessiglösung erhielten wir aus den Spaltungsprodukten des Ozonids folgende Fraktionen:

20—45° (11 mm)	Eisessig
45—110° (11 mm)	4,0 g Keton
über 110° (11 mm) . . .	20,4 g aldehydart. u. saure Stoffe.

Die zwischen 45—110° siedende Ketonfraktion bestand hauptsächlich aus dem schon beschriebenen *d,l*-β-Fenchocamphoron, wie die genauere Untersuchung zeigte. Die Fraktion enthielt also noch etwas β-Fenchen. Der oberhalb 110° (11 mm) siedende Teil wurde gar nicht destilliert, sondern in ätherischer Lösung mit Bicarbonatlösung gut durchgeschüttelt. Es lösten sich dabei 6 g Säure, während etwa 14 g aldehydische Stoffe unlöslich blieben.

Ketoaldehyd (XVI). Der aldehydische Teil der oben erwähnten Spaltungsprodukte reduzierte Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, schied Silber aus der ammoniakalischen Silbernitratlösung aus und rötete auch fuchsinschweflige Säure. Der Aldehyd war jedoch stark peroxyd-

[1]) A. 429, 189 (1922). [2]) C. 1916, I, 885.

Digitized by Google

haltig, da aus KJ-Lösung reichlich Jod abgeschieden wurde. Um die Peroxyde zu zersetzen, wurde er mit 10-proc. Kaliumcarbonatlösung 5 Stunden bei 60° geschüttelt. Die Mischung wurde dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der peroxydfreie Aldehyd mit den Wasserdämpfen überging und mit Äther extrahiert werden konnte. Nach dem Trocknen und Abtreiben des Äthers destillierte die Hauptmenge bei 118—120° (10 mm).

0,1844 g Subst.: 0,4720 g CO_2, 0,1596 g H_2O. — 0,1940 g Subst.: 0,1667 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$	Ber.	C 71,38	H 9,59
	Gef.	„ 69,83	„ 9,69, 9,62.

Der Körper hatte sich wohl an der Luft schon ein wenig oxydiert, worauf die weniger befriedigenden Resultate der Analysen beruhen.

Die physikalischen Konstanten waren: $D_4^{20} = 1{,}0215$; $n_D^{20} = 1{,}4700$; $n_\alpha = 1{,}4677$; $n_\gamma = 1{,}4815$; MR = 45,94; ber. = 46,20.

Beim Stehen an der Luft verändert der Aldehyd sehr schnell sein spez. Gewicht und seinen Brechungsexponenten. Sonst ist er ein leicht gelbliches Öl mit charakteristischem, nicht unangenehmem Aldehydgeruch, der besonders beim Erwärmen seiner wäßrigen Lösung wahrnehmbar ist.

Das *Disemicarbazon* wurde durch sechsstündiges Erwärmen des Aldehyds (1 g) mit Semicarbazidchlorhydrat (2,5 g) und Natriumacetat (2,5 g) in alkoholisch-wäßriger Lösung dargestellt. Beim Stehen über Nacht hatte sich das Semicarbazon krystallinisch abgeschieden. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 219° unter Zersetzung.

0,0927 g Subst.: 23,9 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{12}H_{22}N_6O_2$	Ber. N 29,78	Gef. N 29,75.

Das Disemicarbazon krystallisiert in ganz kleinen weißen Körnchen und ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Ketosäure (XVII). Aus der obengenannten Bicarbonatlösung der Spaltungsprodukte wurde die organische Säure freigemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rest im Vakuum destilliert, wobei er teils zwischen 120—150°, hauptsächlich aber bei 167—173° (10 mm) siedete. Die letztere Fraktion, ein

Digitized by Google

dickes, gelbes Öl, bildete mit Semicarbazidchlorhydrat ein krystallinisches *Semicarbazon*. Dieses wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann konstant bei 220—221°.

0,1594 g Subst.: 0,3133 g CO_2, 0,1135 g H_2O. — 0,1512 g Subst.: 23,3 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{11}H_{19}N_3O_3$	Ber.	C 53,68	H 7,93	N 17,51
	Gef.	„ 53,62	„ 7,97	„ 17,88.

Das Semicarbazon krystallisiert in kleinen Kügelchen, die in kaltem Alkohol schwer, in siedendem bedeutend leichter löslich sind. Es löst sich auch leicht in Sodalösung.

Aus dem Semicarbazon konnte die *freie Säure* durch Erwärmen mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade in reinem Zustande erhalten werden. 7,63 g Semicarbazon lieferten 7,23 g Säure, statt 7,36 g berechnet.

Analyse einer nur durch Destillation gereinigten Säure.

0,1386 g Subst.: 0,3292 g CO_2, 0,1052 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3$	Ber.	C 65,18	H 8,76
	Gef.	„ 64,78	„ 8,53.

Titration der aus dem Semicarbazon erhaltenen reinen Säure.

0,1152 g Subst.: 6,20 ccm $^1/_{10}$ n-KOH. Ber. 6,25 ccm.
0,1386 g Subst.: 7,50 ccm $^1/_{10}$ n-KOH. Ber. 7,53 ccm.

Die physikalischen Konstanten waren: $D_4^{20} = 1{,}0924$; $n_D^{20} = 1{,}4774$; MR = 47,68; ber. 47,73.

Die reine *Ketosäure* ist ein etwas gelbliches, dickes Öl, das man sogar in Kältemischung nicht zum Erstarren bringen konnte. In kaltem Wasser löst sie sich ziemlich schwer, in heißem leicht. Die Löslichkeit der Salze wurde mit Hilfe der neutralen Ammoniumsalzlösung untersucht.

Das *Silbersalz* ist in kaltem Wasser schwer löslich, beim Erwärmen löst es sich unter teilweiser Zersetzung und krystallisiert beim Erkalten in kleinen Körnchen.

Das *Kupfersalz* ist amorph, schwer löslich und hellgrün.

0,0440 g Subst: 0,0084 g CuO.

$(C_{10}H_{15}O_3)_2Cu$	Ber.	Cu 14,79	Gef. Cu 15,25.

Bleiacetat fällt das schwer lösliche *Bleisalz* aus. Mit Ferrichlorid entsteht eine braune Fällung, gleichzeitig wird die ganze Lösung rotbraun, was auf das Vorhandensein von *Enolform* hindeutet. Das *Eisensalz* löst sich beim Hinzufügen von Wasser und beim Erwärmen. *Zink-*, *Calcium-* und *Magnesiumsalze* sind leicht löslich.

Digitized by Google

Ketosäure (XVII) *durch partielle Oxydation des Ketoaldehyds* (XVI). 4 g der oben genannten Aldehydfraktion vom Siedep. 118—120° (10 mm) wurden in 100 ccm Wasser gemischt und unter Kühlung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung allmählich versetzt, bis die letztgenannte Lösung sich nicht mehr entfärbte. Dann wurde der unangegriffene Teil mit Wasserdampf abgeblasen, die Lösung, nachdem der Manganschlamm abfiltriert worden war, auf dem Wasserbade stark konzentriert und daraus die erhaltene organische Säure freigemacht. In Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet, blieb nach dem Verdunsten des Äthers ein gelbes, dickes Öl zurück. Mit dem Glasstabe gerieben, wurde das Öl matt und als eine Probe davon in wenig heißem Wasser gelöst wurde, krystallisierte daraus eine geringe Menge einer festen Säure vom Schmelzp. 173—174°, die sich mit der *cis-d,l-Fenchocamphersäure* identisch erwies. Der gelbe halbfeste Sirup wurde in wenig Alkohol gelöst, und zu dieser Lösung eine möglichst konz. wäßrige Lösung von 1,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,5 g geschmolzenem Natriumacetat hinzugefügt. Nach 24 Stunden hatten sich 1,2 g *Semicarbazon* ausgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 220—221° und mit dem oben beschriebenen *Semicarbazon der Ketosäure* gemischt, war kein Sinken des Schmelzpunktes zu beobachten.

Auch mit Silberoxyd konnten wir den Aldehyd (Siedep. 118 bis 120°, 10 mm) zu derselben Ketosäure oxydieren.

Oxydation der Ketosäure zur Dicarbonsäure (XIX).

Da wir in den Oxydationsprodukten der Aldehydfraktion (Siedepunkt 118—120°, 10 mm) *d,l-cis*-Fencho-camphersäure, obgleich nur in kleiner Menge, nachweisen konnten, war die Annahme, daß die mit Semicarbazidlösung reagierende Säure eine Aldehydsäure, also ein Zwischenprodukt von Dialdehyd mit Fenchocamphersäure wäre, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Daß dies aber nicht der Fall war, ging mit voller Sicherheit daraus hervor, daß die aus dem Semicarbazon regenerierte, reine Säure sich *nicht* mit ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung zu einer zweibasischen Säure oxydieren ließ, sondern dabei unverändert blieb. Auch mit Kaliumpermanganat konnten wir, trotz mehrmaligen Versuchen, kein festes Oxydationsprodukt erhalten.

Dagegen gelang es uns leicht, die reine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ mit Hypobromitlauge, unter Abscheidung von Bromoform bzw. Kohlenstofftetrabromid, zu einer festen Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ zu oxydieren, wodurch sich die fragliche Säure als eine $COCH_3$-Gruppe enthaltende Ketosäure erwies.

6,6 g aus dem Semicarbazon regenerierte reine Ketosäure wurden in 100 ccm Wasser gelöst und allmählich

Digitized by Google

unter Kühlung eine Hypobromitlösung hinzugefügt, die durch Eintropfen von 35 g Brom in 540 g 5-proc. mit Eis gekühlter Natronlauge dargestellt worden war. Die Oxydation ging besonders leicht vor sich, indem Bromoform reichlich ausgeschieden wurde. Nach längerem Stehen wurde noch 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann filtriert, mit Natriumbisulfitlösung entfärbt und auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Die auskrystallisierten anorganischen Salze wurden scharf abgesaugt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Äther extrahiert. Aus der getrockneten Ätherlösung wurden nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 5,28 g *Dicarbonsäure* als ein farbloser, dicker Sirup erhalten, der theoretischen Menge beinahe entsprechend. Mit dem Glasstabe kurze Zeit gerieben, erstarrte alles. Nach mehrmaliger Umkrystallisation aus alkoholhaltigem Wasser blieb der Schmelzpunkt auf 147—148° stehen.

0,1016 g Subst.: 0,2150 g CO_2, 0,0685 g H_2O.

$C_9H_{14}O_4$	Ber. C 58,04	H 7,58
	Gef. „ 57,73	„ 7,54.

0,0548 g Säure verbrauchten 5,87 ccm $^1/_{10}$ n-KOH; ber. 5,87 ccm.

Die erhaltene Säure krystallisiert in schräg gespitzten Prismen, die gewöhnlich zu Bündeln geordnet sind; sehr oft haben die Prismen eine vollkommen rhomboedrische Form. Sie ist in Alkohol, heißem Wasser, Aceton und Essigäther leicht löslich; in kaltem Wasser löst sie sich ziemlich schwer, in Benzol und Ligroin sehr schwer. 100 ccm Wasser bei 25° lösen 1,472 g Säure.

Wie zuerst vermutet[1]), hat sich die Säure später als ein *cis-trans*-Isomeres der Apofencho-camphersäure gezeigt. Sie ist die *trans*-Form.[2])

Auch die Salze der beiden stereoisomeren Säuren verhalten sich ungefähr gleich.

---

[1]) Vgl. die Dissertation von R. H. Roschier, S. 74 (1917).

[2]) Vgl. die Anmerkung auf S. 137 im theoretischen Teil.

Digitized by Google

Ozonisation des bei 141—143° siedenden Kohlenwasserstoffs (*δ*- oder Isofenchen und Cyclofenchen).

Beim Ozonisieren der am niedrigsten siedenden Fenchenfraktion in Eisessiglösung (siehe S. 144) bekamen wir nach Spaltung des entstandenen Ozonids auch diesmal sowohl eine niedriger siedende Ketonfraktion, wie auch eine höher siedende Aldehyd- bzw. Säurefraktion und zwar gaben z. B. 15 g Kohlenwasserstoff:

45—110° (12 mm) 1 g Ketonfraktion
über 110° „ „ 10 g, davon 6,2 g Aldehyd und 3,8 g Säure.

Das Keton $C_9H_{14}O$. Die Ketonfraktion bildete ein leicht flüchtiges Öl mit angenehmen Ketongeruch. Mit Semicarbazidacetat-Lösung versetzt, bildete es in Alkohol ein gut krystallisierendes *Semicarbazon*. Nachdem es einigemal aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert worden war, lag der Schmelzpunkt konstant bei 209°.

0,1182 g Subst.: 0,2654 g CO_2, 0,0931 g H_2O.

$C_{10}H_{17}N_3O$	Ber.	C 61,50	H 8,78
	Gef.	C 61,26	H 8,81.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Methylalkohol, in welchem es sich in der Wärme leicht löst, beim Erkalten in dünnen, silberglänzenden Schuppen.

Oxydation des Ketons zur Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$.

0,3 g Semicarbazon wurden mit verd. Schwefelsäure versetzt und das freigemachte Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde direkt mit einer Lösung von 0,85 g Kaliumpermanganat und 0,35 g Kaliumhydroxyd oxydiert. Nach gelindem Erwärmen und Schütteln vollzog sich die Oxydation in kurzer Zeit. Nach dem Filtrieren und Konzentrieren der Lösung wurde die gebildete organische Säure freigemacht und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert, wobei die neue Säure in festem Zustande zurückblieb. Ein paarmal aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 117—118° konstant.

Zur Verbrennung reichte die Substanz nicht.

0,0312 g Säure verbrauchten 3,36 ccm $^1/_{10}$ n-KOH; ber. für eine Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$: 3,35 ccm.

Digitized by Google

Aus heißem Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, krystallisiert sie in langen, krummen, korallenartig zusammengehäuften Fäden. Durch diese ihre Krystallform und ihren Schmelzpunkt unterscheidet sich diese Dicarbonsäure scharf von ihren bekannten Isomeren. Die zur Verfügung stehende geringe Menge machte eine weitere Untersuchung dieser Säure und des entsprechenden Ketons unmöglich.

Die oberhalb 110° (12 mm) siedenden Spaltungsprodukte. Von der *Säurefraktion* der Spaltungsprodukte konnten wir mit Semicarbazidlösung das früher beschriebene *Semicarbazon der Ketosäure* vom Schmelzp. 220—221° isolieren, obwohl in viel geringerer Menge als aus der Fenchenfraktion vom Siedep. 145—147°.

Um den wirklichen Charakter des Hauptbestandteils der Säurefraktion zu enthüllen, wurde derjenige Teil der rohen Säure, der nicht mit Semicarbazidlösung reagiert hatte, nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Semicarbazons der Ketosäure, aus der Lösung regeneriert und mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung beim gelinden Erwärmen auf gewöhnliche Weise oxydiert. Aus der filtrierten und konzentrierten alkalischen Lösung konnte dann auf gewöhnliche Art in guter Ausbeute eine bei 173—174° schmelzende, gut krystallisierende Säure erhalten werden.

0,1540 g Subst.: 0,3380 g CO_2, 0,1101 g H_2O

$C_{10}H_{16}O_4$	Ber.	C 59,97	H 8,06
	Gef.	C 59,88	H 8,00.

Die erhaltene Säure zeigte sich identisch mit der *d,l-cis-Fenchocamphersäure* (XX). Eine Mischung beider Säuren rief kein Sinken des Schmelzpunktes hervor.

Die rohe Säurefraktion enthielt also hauptsächlich eine Aldehydsäure, die bei der Oxydation in Fenchocamphersäure überging, *und nur wenig von der Ketosäure.*

Auch der *aldehydische Teil* der Spaltungsprodukte gab bei der Oxydation dieselbe Fenchocamphersäure in reichlicher Menge, bestand also ziemlich sicher aus dem *Dialdehyd* der letztgenannten Säure (XVIII). Er wurde bis jetzt aber nicht in reiner Form isoliert.

Wurde der ursprüngliche Kohlenwasserstoff vom Siede-

Digitized by Google

punkt 141—143° direkt mit Kaliumpermanganat oxydiert, so erhielt man auch die *d,l-cis-Fenchocamphersäure* mit ziemlich guter Ausbeute, doch war ein Teil der Oxydationsprodukte ölig geblieben.

Cyclofenchen (XXI).

Beim Ozonisieren der beiden unterhalb 147° siedenden Fenchenfraktionen blieb immer ein Teil Kohlenwasserstoff unangegriffen, obgleich eine aus der Lösung entnommene Probe sich gegen Brom als vollständig gesättigt erwiesen hatte. Als aus den Spaltungsprodukten des Ozonids der Eisessig im Vakuum abdestilliert worden war, ging dieser unverändert gebliebene, gesättigte Kohlenwasserstoff mit den Essigsäuredämpfen über. Beim Verdünnen mit Wasser schied er sich aus der Essigsäurelösung als Öl aus. Er wurde mit Sodalösung und Wasser gut gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Er siedete bei 142—143° (752 mm) und hatte folgende physikalische Eigenschaften: $D_4^{16,5} = 0{,}8624$; $n_D^{16,5} = 1{,}45364$; MR = 42,73.

Eine andere Probe von demselben Kohlenwasserstoff ergab: Siedep. 143—144° (756 mm); $D_4^{16} = 0{,}8642$; $n_D^{16} = 1{,}45474$; MR = 42,73; $n_\alpha^{16} = 1{,}45231$; $n_\beta^{16} = 1{,}46067$; $n_\gamma^{16} = 1{,}46547$.

Für eine tricyclische Verbindung $C_{10}H_{16}$ ist die berechnete MR = 41,78; wozu man das dem Dreiring zukommende Inkrement [nach Östling[1]) = 0,95°] hinzufügen muß. Beim Benutzen dieser Zahl wird auch die berechnete MR = 42,73. Es bildet mit Äther ein konstant siedendes Gemisch, weshalb bei seiner Isolierung Äther zu vermeiden ist.

Das Cyclofenchen hat einen charakteristischen, an Apocyclen[2]) erinnernden, süßlichen Geruch.

Für das tricyclische „β-Pinolen", identisch mit Cyclofenchen, gibt Aschan[3]): Siedep. 141,5—143,5°; $D_4^{0} = 0{,}8588$; $n_D^{0} = 1{,}44769$ und Östling[1]): Siedep. 143—143,5° (748 mm); $D_4^{16,2} = 0{,}8624$; $n_D^{16} = 1{,}45370$.

Wie man sieht, stimmen die Eigenschaften unseres Cyclofenchens mit den Eigenschaften, die Östling für sein β-Pinolen angegeben hat, ausgezeichnet überein, so daß an der Identität der beiden Kohlenwasserstoffe kaum zu zweifeln ist.

---

[1]) J. Ch. Soc. **101**, 472 (1912).
[2]) Komppa u. Roschier, A. **429**, 186 (1922).
[3]) A. **387**, 34 (1912).

Digitized by Google

Um die Identität noch weiter zu erhärten, haben wir aus unserem Cyclofenchen das Hydrochlorid dargestellt und den Kohlenwasserstoff nach Bertram-Walbaum hydratisiert.

Hydrochlorid des Cyclofenchens. Es wurde ganz nach den Angaben von Aschan (a. a. O.) für sein β-Pinolenhydrochlorid dargestellt und hatte den Schmelzp. 26—28°. Der Schmelzpunkt der entsprechenden β-Pinolenverbindung wird gewöhnlich mit 25—26°, einmal mit 27,5—29° angegeben. Auch sonst hat unser Hydrochlorid dieselben Eigenschaften wie das β-Pinolenhydrochlorid: große Flüchtigkeit und Unbeständigkeit. Ein in einem zugeschmolzenen Röhrchen eingeschlossenes Cyclofenchen-hydrochlorid war nach einigen Tagen in ein violettes Öl übergegangen.

Hydratation des Cyclofenchen. Das auf gew. Weise mit schwefelsäurehaltigem Eisessig dargestellte Acetat aus Cyclofenchen siedete bei 89—90° (10 mm).

0,1675 g Subst.: 0,4493 g CO_2, 0,1536 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_2$	Ber. C 73,42	H 10,27
	Gef. „ 73,18	„ 10,26.

$D_4^{20} = 0{,}9648$; $n_D^{20} = 1{,}45810$; MR = 55,30.

Aschan[1]) hat für sein aus β-Pinolen dargestelltes Acetat folgende Konstanten gefunden:

$D_4^{20} = 0{,}9643$; $n_D = 1{,}45858$; MR = 55,59.

Nach Kondakow[2]) hat das Isofenchylacetat folgende Eigenschaften:

$D_4^{20} = 0{,}9659$; $n_D = 1{,}45719$; MR = 55,35.

Verseifung des Acetats. 5 g obiges Acetat wurden mit 20 g 25-proc. Kali 10 Stunden lang gekocht, der entstandene Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben und aus dem Destillat mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei ging fast alles bei 84,5—85° (10 mm) über. Der erhaltene Alkohol war bei Zimmertemperatur ein paraffinartiger Stoff, jedoch nicht vollkommen fest. Ausbeute 3 g.

[1]) Aschan, A. 387, 43 (1912).
[2]) J. pr. Ch. [2], 65, 228 (1902).

Digitized by Google

0,1917 g Subst.: 0,5459 g CO_2, 0,2007 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$	Ber.	C 77,86	H 11,77
	Gef.	„ 77,69	„ 11,72.

$D_4^{20} = 0{,}9543$; $n_D^{20} = 1{,}47664$; MR = 45,62; ber. MR = 45,50.

Das Phenylurethan wurde nach 6 stündigem Erwärmen einer Mischung von 0,5 g Alkohol und 0,5 g Phenylisocyanat in einem zugeschmolzenen Röhrchen im Wasserbade erhalten. Aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bildete es feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 94—96°. Denselben Schmelzpunkt hat das Phenylurethan des rac. Isofenchylalkohols.

Mit Kaliumpermanganatlösung in gelinder Wärme (60°) oxydiert, gab der Alkohol (1,25 g) ein mit Wasserdampf flüchtiges Keton (0,4 g), dessen Semicarbazon bei 224—225° schmolz und eine feste, bei 173—174° schmelzende, zweibasische Säure (0,9 g).

Das Keton war also identisch mit *dl-Isofenchon*, dessen Semicarbazon nach Wallach[1]) bei 223—224° schmilzt und die Säure wieder mit der *dl-cis*-Fenchocamphersäure, mit welcher unsere Säure gemischt auch keine Schmelzpunktdepression gab.

Hieraus geht hervor, daß unser Cyclofenchen bei der Hydratation hauptsächlisch *Isofenchenylalkohol* gegeben hat, m. a. Worten dasselbe Resultat, welches auch Aschan mit seinem β-Pinolen erhielt.

Cyclofenchen-bromhydrat. Um Cyclofenchen noch weiter zu charakterisieren, haben wir davon ein Bromhydrat auf folgende Weise dargestellt:

3 g Cyclofenchen ließen wir mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 6 Tage stehen. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers aus der getrockneten Lösung blieben 4,2 g von einem öligen, nach Pinenchlorhydrat riechenden Stoff zurück. Er wurde im Vakuum destilliert, wobei fast alles bei 92—93° (12 mm) siedete. Bei gew. Temperatur war es ein farbloses Öl, erstarrte aber bei Eiskühlung und der Schmelzpunkt lag bei + 4°.

0,1727 g Subst.: 0,1484 g AgBr.

$C_{10}H_{17}Br$	Ber.	Br 36,81	Gef. 36,57.

$D_4^{20} = 1{,}2389$; n_D^{20} 1,50570; MR = 52,04; ber. MR = 51,75.

[1]) A. 362, 208 (1908).

Digitized by Google

Über die Synthese der isomeren Ephedrine und ihrer Homologen;

von *Wilhelm Nagajosi Nagai* † und *Seïzo Kanao.*

(Eingelaufen am 25. Februar 1929.)

Im Jahre 1887 hat der eine von uns (Nagai) in der chinesischen Droge, Ma Huang, ein neues Alkaloid, Ephedrin, gefunden. Nach seinen eingehenden Untersuchungen[1]) ist seine Konstitution so weit aufgeklärt, daß es ein Abkömmling von Propylbenzol ist, dessen Propylkette eine OH- und eine $NH \cdot CH_3$-Gruppe und ein ω-Methyl besitzt. Seine wichtigsten experimentellen Beweise sind folgende. Ephedrin liefert einerseits durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat (bzw. Jod) Benzaldehyd[2]) (bzw. Benzoesäure), Essigsäure und Methylamin, anderseits durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160—170° neben d-Isoephedrin Benzylmethylketon und Methylamin. Infolgedessen sollte die Konstitution einer der beiden Formeln entsprechen:

I $C_6H_5-CH(OH)-\underset{\displaystyle NHCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$, II $C_6H_5-\underset{\displaystyle NHCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH(OH)-CH_3$.

Da die meisten physiologisch wirksamen Verbindungen ihre Methylamino-Gruppe in β-Stellung zu dem Benzol- (oder einem anderen) Kern besitzen, hat der Verfasser diese Analogie auch in unserem Falle nämlich beim Ephedrin erwartet.

Man denke auch an die β-Stellung der Methylaminogruppe in der Seitenkette des Adrenalins, welches physiologisch in sehr naher Verwandtschaft zum Ephedrin steht.

In solchem Falle aber ist der entscheidende Beweis nur durch Aufbau zu erreichen und nicht durch Abbau. Da die Verfasser, wie im folgenden mitgeteilt wird, die (fünf)

[1]) Miura, Berl. klin. Wochenschr. Nr. 38 (1887); Nagai, Journ. Pharm. Soc. Japan, **120**, 109 (1892); **121**, 181 (1892); **127**, 832 (1892); **130**, 1186 (1892; **139**, 901 (1893); **329**, 739 (1909).

[2]) Kanao, Privatmitteilung.

Digitized by Google

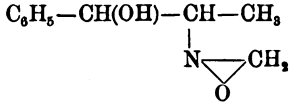
mit den natürlichen[1]) identischen, optisch aktiven Ephedrinhomologe synthetisieren konnten, so ist die Konstitution der Ephedrinhomologen jetzt festgestellt, und zwar gemäß Formel I.

Ephedrin.

Wir haben 1-Phenyl-1-oxy-2-nitropropan (III) in einer Ausbeute von 80 Proc. erhalten, indem wir Benzaldehyd und Nitroäthan mit Hilfe von Kaliumcarbonat bzw. Kaliumbicarbonat kondensierten. Das so erhaltene 1-Phenyl-1-oxy-2-nitropropan stellt ein Öl dar, das gegen Mineralsäure unbeständig ist. Es wurde mit guter Ausbeute reduziert zu l-Phenyl-l-oxy-2-hydroxylaminpropan (IV) durch Reduktion mittels Zinkstaub und 25-proc. Essigsäure bei Gegenwart von Alkohol. Durch Einwirkung von Formaldehyd erhielt man daraus das Nitron V, das durch Reduktion in 1-Phenyl-1-oxy-2-methylaminopropan (I) verwandelt wurde.

III $C_6H_5-CH(OH)-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$,

IV $C_6H_5-CH(OH)-\underset{\displaystyle NH-OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$,

V 

Der auf diese Weise erhaltene Aminoalkohol ist ein Gemisch von zwei verschiedenen Formen, die eine ist aus wäßriger Lösung gut krystallisierbar und schmilzt bei 118°, die andere, aus der Mutterlauge erhalten, schmilzt bei 75°. Wird letztere mit d-Weinsäure behandelt, so scheidet sich l-Base-d-bitartrat aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 69° erhalten wird, die 1 Mol. Krystall-Methylalkohol enthalten, und keine Schmelzpunktserniedrigung bei der Mischprobe mit dem natürlichen l-Ephedrin-d-bitartrat zeigen, das aus Methylalkohol umkrystallisiert ist. Der Schmelzpunkt der freien Base liegt bei 40—40,5°, das salzsaure Salz schmilzt bei 216—217°, $[\alpha]_D^{20} = -34°$. Sonstige Eigenschaften, sowohl physikalische als auch chemische (andere

[1]) Nagai u. Kanao, Journ. Pharm. Soc. Japan, 559, 845 (1928).

Digitized by Google

Salze, Derivate, Löslichkeit usw.) stimmen genau mit denen des natürlichen Ephedrins überein. Deshalb ist jetzt experimentell festgestellt, daß dem natürlichen Ephedrin die Formel I zukommt.

Aus der Mutterlauge scheiden sich durch starke Kühlung Krystalle aus, die das Bitartrat darstellen und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 145—146° zeigen. Die freie Base schmilzt bei 40 bis 40,5°, das Chlorhydrat bei 216—217°, $[\alpha]_D^{20} = +34°$. Also ist es nichts anderes als d-Ephedrin, der Antipode des natürlichen Ephedrins.

Spaltet man nun die obenerwähnte Base vom Schmelzpunkt 118° mit d-Weinsäure, so bekommt man zunächst l-Base-d-bitartrat aus der wäßrigen Lösung. Die in der Mutterlauge befindliche Base wird mit l-Weinsäure abgeschieden. Beide Basen haben ein und denselben Schmelzpunkt, nämlich 118°. Die d-Base zeigt $[\alpha]_D^{20} = +52°$ und gibt keine Schmelzpunktsdepression bei der Mischprobe mit dem natürlichen d-Isoephedrin; die Eigenschaften der Derivate der beiden Basen stimmen sehr gut überein.

Die synthetische Untersuchung hat somit den Beweis erbracht, daß Ephedrin und Isoephedrin im Verhältnis der Raumisomerie stehen und nicht, wie bisher hie und da angenommen wurde, der Stellungsisomerie, wonach der einen Base die Formel I, der anderen die Formel II zukommen sollte.

Nor-ephedrin.

Beim Reduzieren durch Kondensation des Benzaldehyds mit Nitroäthan, Kaliumcarbonat usw. erhaltenen Nitroalkohols durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder Eisen und verdünnter Schwefelsäure, ergeben sich zwei verschiedene primäre Aminoalkohole, die in ihrer Löslichkeit voneinander sehr verschieden sind.

Wenn man ihre salzsauren Salze aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, so scheidet sich zuerst Nor-d,l-ephedrinchlorhydrat (Schmelzp. 194°), dann Nor-d,l-isoephedrinchlorhydrat (Schmelzp. 169°) aus. Wird die auskrystallisierte Base mit d-Weinsäure behandelt, und das so erhaltene

Digitized by Google

Salz aus Alkohol umkrystallisiert, so krystallisiert zunächst d-Base-d-bitartrat aus. Befreit man die freie Base aus der Mutterlauge und versetzt sie mit l-Weinsäure, so erhält man l-Base-l-bitartrat. Beim Methylieren der verschiedenen Salze erhält man die entsprechenden Ephedrine. Das Jodid der erschöpfend methylierten l-Base erwies sich völlig identisch mit dem des natürlichen l-Ephedrins.

Wird Nor-d,l-isoephedrin in das d-Weinsäuresalz verwandelt, so krystallisiert aus der wäßrigen Lösung zunächst d-Base-d-bitartrat (Schmelzp. 202°) aus. Aus der Mutterlauge erhält man ein l-Bitartrat (Schmelzp. 202°). Die freie Base der letzteren bekommt man als Prismen vom Schmelzp. 77,5 bis 78°. Sie zeigt keine Schmelzpunktsdepression bei der Mischprobe mit dem natürlichen Nor-d-isoephedrin. Außerdem stimmen ihre Derivate wie das Produkt der erschöpfenden Methylierung (Jodid) mit dem des natürlichen sehr gut überein.

Die Umwandlung von Ephedrin in Isoephedrin ist von den Verfassern von verschiedenen Seiten aus erforscht[1]), so daß wenig zu wünschen übrigbleibt. Nicht so ist es dagegen mit dem Norephedrin.

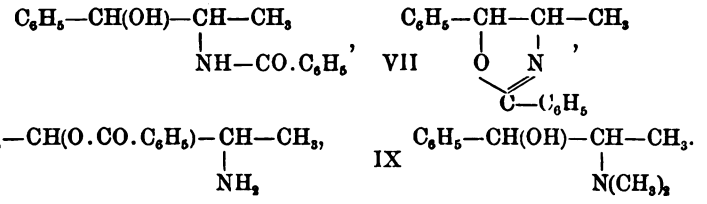
Löst man *N-Benzoyl-nor-d,l-ephedrin* (VI) in konz. Schwefelsäure, gießt die Lösung auf Eis, macht in der Kälte mit Kaliumcarbonat alkalisch und schüttelt mit Äther aus, so erhält man *α,μ-Diphenyl-β-methyloxazolin* (VII). Dies ist eine schwache Base, die sich beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure in das Salz des *Nor-d,l-isoephedrin-benzoesäureesters* (VIII) verwandelt. Daraus folgt, daß aus N-Benzoyl-nor-d,l-ephedrin durch konz. Schwefelsäure unter Ringschluß Oxazolin entsteht. Das Pikrat des letzteren wird durch thermische Zersetzung unter Ringaufspaltung in O-Benzoyl-nor-d,l-isoephedrin-pikrat verwandelt. Es erwies sich mit dem aus Nor-d,l-isoephedrin entstandenen O-Benzoyl-nor-d,l-isoephedrinpikrat völlig identisch.

Das Chlorhydrat des Nor-d,l-isoephedrin-benzoesäureesters wird durch konz. Schwefelsäure unter Chlorwasser-

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

stoffentwicklung zu dem erwähnten Oxazolinsulfat umgewandelt. Die wäßrige Lösung des salzsauren Nor-d,l-isoephedrin-benzoesäureesters liefert beim Zusatz von Alkali über das Oxazolin N-Benzoyl-nor-d,l-isoephedrin:



Dieser Reaktionsverlauf hat zwar seine Analogie in der Gabrielschen Reaktion[1]), bei der aus Bromäthylbenzamid μ-Phenyloxazolin (Oxäthylamino-benzoesäureester) gewonnen wird; es findet aber in unserem Fall vollkommene Umwandlung in die Iso-Form statt.

Methyl-ephedrin.

Man reduziert den Nitroalkohol, den man durch Kondensation von Benzaldehyd mit Nitroäthan mittels Kaliumbicarbonat erhält, bei Gegenwart von 2 Mol. Formaldehyd mit Zinkstaub und Essigsäure und vollendet die Reaktion mit wenig Kupfersulfatlösung. Man entfernt dann das Zink als Oxalat und setzt die Base in Freiheit, deren größter Teil unter 13 mm Druck bei 129—131° überdestilliert. Die Ausbeute beträgt 72 Proc. d. Th.

Dieses Produkt (IX) ist ein Gemisch von d,l-Methylephedrin und d,l-Methylisoephedrin, das über die salzsauren Salze durch Aceton in d,l-Methylephedrin (Schmelzp. 207 bis 208°) und schwer krystallisierbares d,l-Methylisoephedrin zerlegt wird. Das freie d,l-Methylephedrin stellt durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 63,5—64,5° dar. Da die Spaltung mittels Weinsäure vorläufig Schwierigkeit machte, wurden die optischen Isomeren aus den synthetischen d- und l-Ephedrin durch Einwirkung von Methyljodid in Benzollösung dargestellt. Der Schmelzpunkt des d- und l-Methylephedrins ist 87—88°. Die l-Form ist identisch mit dem

[1]) B. 22, 2222 (1889).

Digitized by Google

natürlichen l-Methylephedrin. Dies ist auch durch die Salze und Derivate bestätigt worden. Eine spätere Untersuchung ergab, daß die bei 64,5° schmelzende Base aus äther-methylalkoholischer Lösung glatt in ihre optisch aktiven Formen gespalten werden kann, wobei ein d-Methylephedrin erhalten wird, das ebenfalls bei 87—88° schmilzt.

d,l-Methylisoephedrin siedet unter 16 mm Druck konstant bei 136°. Wird diese Base mit d-Weinsäure behandelt, so scheidet sich d-Methylisoephedrin-d-bitartrat aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser derbe Prismen vom Schmelzp. 83,5—84° darstellt, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Es gibt keine Depression bei der Mischprobe mit dem natürlichen d-Methylisoephedrin-d-bitartrat. Befreit man die Base aus der Mutterlauge und versetzt sie mit l-Weinsäure, so erhält man l-Methylisoephedrin-l-bitartrat. d- und l-Methylisoephedrin schmelzen bei 28—28,5° und sieden unter 24 mm Druck bei 147°. Die d-Form ist identisch mit dem natürlichen d-Methylisoephedrin sowohl chemisch als auch physikalisch. Ebenso verhalten sich die Salze.

Alle oben erwähnten optisch aktiven Basen liefern racemische Formen beim Zusammenfügen der beiden optischen Antipoden.

Nor-ephedrin besitzt mydriatische Wirkung wie Ephedrin, und zwar ist sie ein wenig stärker als dieses.

Versuchsteil.

I. Ephedrine.

1-Phenyl-1-oxy-2-nitropropan (β-Nitro-α-phenyl-propylalkohol) (III).

10,6 g Benzaldehyd, 7,5 g Nitroäthan wurden mit 8 ccm 25-proc. Kaliumbicarbonatlösung 5 Tage geschüttelt, wobei schwache Erwärmung eintrat. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumbisulfitlösung behandelt und dann mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Man verdunstete den Äther nach dem Trocknen über Chlorcalcium und ließ den Rückstand im Vakuumexsiccator stehen. Aromatisch

Digitized by Google

riechendes, schwach gelbliches Öl vom Siedep. 123—124° unter 4 mm. Mit organischen Solvenzien mischbar, dagegen in Wasser fast unlöslich. Die Ausbeute beträgt 80 Proc. der Theorie.

0,3617 g Subst.: 0,7953 g CO_2, 0,1990 g H_2O. — 0,2215 g Subst.: 15,3 ccm N (24°, 758 mm).

$C_9H_{11}O_3N$	Ber.	C 59,64	H 6,12	N 7,74
	Gef.	„ 59,96	„ 6,15	„ 7,81.

1-Phenyl-1-oxy-2-hydroxylaminopropan (IV).

Die Lösung von 18,1 g obigen Nitroalkohols in 40 ccm Alkohol wurde mit 25 g Zinkstaub und 140 ccm 25-proc. Essigsäure unter Kühlung allmählich reduziert. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und öfters ausgeäthert. Die aus der in Salzsäure aufgenommenen Lösung des Hydroxylaminsalzes freigemachte Base krystallisiert aus Benzol aus. Man erhält flache Nadeln vom Schmelzp. 78—79°. Sie ist in Aceton, Chloroform, Wasser und warmem Toluol leicht, in Äther wenig löslich, dagegen in Petroläther unlöslich. Die wäßrige Lösung reduziert Schwermetallsalzlösungen. Ausbeute 60—70 Proc. d. Th.

0,2022 g Subst.: 0,4788 g CO_2, 0,1363 g H_2O. — 0,1790 g Subst.: 12,9 ccm N (19°, 763 mm).

$C_9H_{13}O_2N$	Ber.	C 64,63	H 7,84	N 8,38
	Gef.	„ 64,58	„ 7,54	„ 8,33.

Methylennitron aus 1-Phenyl-1-oxy-2-hydroxylaminopropan (V).

8,3 g obigen Hydroxylamins, 4,4 g 35-proc. Formalin wurden in 20 ccm Wasser einige Zeit geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit Kaliumcarbonatlösung ausgewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch Verdampfen des Äthers wurde ein Sirup erhalten. Behandelt man nach völliger Entfernung des Äthers im Vakuum das Produkt mit Petroläther, so krystallisiert es in Tafeln aus, deren Schmelzpunkt bei 100° liegt. Es ist in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform leicht, in Alkohol wenig löslich.

Digitized by Google

0,1686 g Subst.: 0,4144 g CO_2, 0,1095 g H_2O. — 0,1691 g Subst.: 11,4 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{10}H_{13}ON$	Ber.	C 67,00	H 7,32	N 7,82
	Gef.	„ 67,04	„ 7,27	„ 7,82.

Es reduziert nach dem Kochen mit Mineralsäure alkalische Kupferlösung.

Man erhält immer nur wenige Krystalle, da die Hauptmenge im sirupösen Zustande bleibt.

d,l-Ephedrin.

16 g rohes Nitron, 80 ccm 50-proc. Essigsäure und 20 g Zinkstaub wurden geschüttelt und dann mit 20 ccm 10-proc. Kupfersulfatlösung versetzt. Nach Zusatz von Oxalsäurelösung wurde vom Zinkoxalat abfiltriet und das Filtrat im Vakuum verdampft. Die alkalisch in Äther aufgenommene gemischte Base wiegt 13,5 g.

Zur Zerlegung krystallisierte man das Gemisch aus Wasser um, hierbei schied sich das d,l-Iso-ephedrin in Nadeln vom Schmelzp. 118° ab. Man neutralisierte die wäßrige Mutterlauge mit Oxalsäure und erhielt d,l-Ephedrinoxalat beim Verdampfen im Vakuum. Man reinigte *d,l-Ephedrin* als Hydrochlorid aus absolutem Alkohol. Das Salz bildet bei 187—188° schmelzende Prismen. Durch verdünnte Kupfersulfatlösung und Natronlauge schlägt die Farbe der Lösung in Purpur um, die gefärbte Substanz ist in Äther leicht löslich.

0,2136 g Subst.: 0,150 g AgCl.

$C_{10}H_{15}ON.HCl$	Ber.	Cl 17,59	Gef. Cl 17,47.

Die aus dem Hydrochlorid durch Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzte Base nimmt man in Äther auf, trocknet die ätherische Lösung über Ätzkali und verdunstet den Äther. Aus Petroläther krystallisiert sie in Nadeln. Die Base ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Wasser. Sie schmilzt bei 75°.

0,1221 g Subst.: 0,3266 g CO_2, 0,1014 g H_2O. — 0,1130 g Subst.: 8,6 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{10}H_{15}ON$	Ber.	C 72,67	H 9,16	N 8,48
	Gef.	„ 72,95	„ 9,29	„ 8,66.

Digitized by Google

Chloroplatinat: Gelbe Säulen aus Wasser, Schmelzp. 199°.

0,0830 g Subst.: 0,0240 Pt.

$(C_{10}H_{15}ON \cdot HCl)_2$, $PtCl_4$ Ber. Pt 26,37 Gef. Pt 26,50.

Chloroaurat: Gelbe Flachnadeln vom Schmelzp. 112—113°.

0,1164 g Subst.: 0,0456 g Au.

$C_{10}H_{15}ON.HCl.AuCl_3$ Ber. Au 39,03 Gef. Au 39,17.

N-p-Nitrobenzoylderivat: Schwach gelbliche viereckige Tafeln vom Schmelzp. 162° aus Alkohol.

Dimethylammoniumjodid: Beim Vermischen von 1 Mol. Base und 4,5 Mol. Methyljodid erstarrt die Masse unter heftiger Reaktion. Man löst in absolutem Alkohol und erhält dann aus Wasser lange Nadeln vom Schmelzp. 228—229°.

0,1240 g Subst.: 0,0904 g AgJ.

$C_{12}H_{20}ONJ$ Ber J 39,52 Gef. J 39,41.

l-Ephedrin.

Löst man 16,5 g d,l-Base, 15,0 g d-Weinsäure in 50 ccm warmem absoluten Methylalkohol, so scheiden sich die Krystalle von l-Ephedrin-d-bitartrat beim Erkalten ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 69° schmilzt und gegen 100° aufschäumt.

0,1240 g Subst.: 0,0232 g Verlust (bei 65°, unt. 12 mm).

$C_{10}H_{15}ON.C_4H_6O_6.CH_4O$ Ber. CH_4O 9,22 Gef. CH_4O 10,11.

Die freie Base krystallisiert aus Wasser in sechseckigen Tafeln; ihr Hydrochlorid in Prismen vom Schmelzp. 216 bis 217°. Der Schmelzpunkt liegt bei 40—40,5°.

1,2314 g Subst. in Wasser; Gesamtgew. der Lösung 13,4266 g, c = 9,1713, d = 1,0151. Drehung in 1-dm-Rohr bei 20°C 3,23° nach links, mithin

$$[\alpha]_D^{20} = (-3{,}23° \cdot 100) : (1 \cdot 9{,}1713 \cdot 1{,}0151) = -34{,}69°.$$

Natürl. Produkt: $[\alpha]_D^{20} = (-3{,}15° \cdot 100) : (1 \cdot 8{,}9890 \cdot 1{,}0149) = -34{,}53°$.

N-p-Nitrobenzoylderivat: Durch Einwirkung von p-Nitrobenzoyl- auf l-Ephedrin. Schwach gelbliche kurze Prismen vom Schmelzpunkt 187—188°. In warmem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester löslich, dagegen in Äther schwer löslich. Beim Kochen mit konz. Salzsäure wandelt es sich in d-Isoephedrin-p-nitrobenzoesäureester um.

5,75 mg Subst.: 2,625 ccm n/70-HCl.

$C_{17}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,92 Gef. N 9,13.

Digitized by Google

$[\alpha]_D^{22^0} = (-1{,}82^0 \cdot 100) : (2 \cdot 1{,}1902 \cdot 1{,}477) = -51{,}77^0$ in Chloroform.

Natürliches Produkt:

$[\alpha]_D^{22^0} = (-2{,}05^0 \cdot 100) : (2 \cdot 1{,}3514 \cdot 1{,}473) = -51{,}45^0$ in Chloroform.

Die Mischprobe mit dem natürlichen Produkt zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

d-Ephedrin.

Die oben erwähnte methylalkoholische Mutterlauge des Bitartrats wurde unter vermindertem Druck eingeengt. Beim starken Erkalten scheiden sich Blättchen ab, welche aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert werden. d-Ephedrin-d-bitartrat schmilzt bei 145—146°. Durch Wiederholung dieser Prozedur ist nahezu quantitative Zerlegung erreichbar.

Die freie Base bildet sechseckige Tafeln vom Schmelzpunkt 40—40,5° aus Wasser. Ihr Hydrochlorid krystallisiert in Tafeln vom Schmelzp. 216—217° aus absolutem Alkohol; es ist in Wasser etwas leichter löslich als die l-Form.

$$[\alpha]_D^{22^0} = (+3{,}12^0 \cdot 100) : (1 \cdot 8{,}9319 \cdot 1{,}0149) = +34{,}42^0.$$

N-p-Nitrobenzoylderivat: Schwach gelbliche Blättchen von Schmelzpunkt 187—188° aus Alkohol. In Alkohol, Chloroform leichter löslich als die l-Form.

$[\alpha]_D^{22^0} = (+2{,}06^0 \cdot 100) : (2 \cdot 1{,}3677 \cdot 474) = +51{,}12^0$ in Chloroform.

d,l-Iso-ephedrin.

Nach natürlichem d-Iso-ephedrin riechende seidenglänzende Nadeln, die bei 118° schmelzen. In Alkohol, Benzol leicht, in Wasser, Äther wenig löslich.

0,1704 g Subst.: 0,4528 g CO_2, 0,1398 g H_2O. — 0,1552 g Subst.: 11,2 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{10}H_{15}ON$	Ber.	C 72,67	H 9,16	N 8,48
	Gef.	„ 72,47	„ 9,18	„ 8,49.

Hydrochlorid: Flache Nadeln aus absolutem Alkohol. Es schmilzt bei 164° und ist in Wasser spielend leicht löslich.

0,3033 g Subst.: 0,2155 g AgCl.

$C_{10}H_{15}ON.HCl$ Ber. Cl 17,59 Gef. Cl 17,58.

Digitized by Google

Oxalat, $(C_{10}H_{15}ON)_2.C_2H_2O_4$: Kurze Prismen aus Alkohol, es schmilzt bei 218° unter Aufschäumen. In Wasser leicht löslich (Ber. $C_2H_2O_4$ 21,37; Gef. 21,44).

Chloroaurat I: Gelbe Prismen vom Schmelzp. 117°, die in Wasser wenig löslich sind.

0,2160 g Subst.: 0,0842 g Au.

$C_{10}H_{15}ON.HCl.AuCl_3$ Ber. Au 39,03 Gef. Au 38,98.

Chloroaurat II: Schwach gelbe Nadeln aus der Mutterlauge obigen Chloroaurats, die bei 194° schmelzen.

0,2063 g Subst.: 0,0578 g Au.

$(C_{10}H_{15}ON.HCl)_2.AuCl_3$ Ber. Au 27,90 Gef. Au 28,01.

Kupferoxydverbindung: Man erhält einen feinen violetten Niederschlag beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit verdünnter Kupfersulfatlösung und Natronlauge. Wird er in wenig Methylalkohol aufgenommen und der filtrierten Lösung etwas Wasser zugesetzt, so scheiden sich violette Tafeln ab, welche bei 129° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind leicht löslich in Methylalkohol, wenig in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser, besonders in alkalischem Wasser, dagegen in Äther fast unlöslich.

0,1787 g Subst.: 0,0316 g CuO.

$2C_{10}H_{15}ON.CuO.2H_2O$ Ber. Cu 14,26 Gef. Cu 14,13.

N-p-Nitrobenzoylderivat: Kurze Prismen aus Alkohol, welche bei 165—166° schmelzen.

Dimethylammoniumjodid: Durch Einwirkung von Jodmethyl auf d,l-Isoephedrin bei Gegenwart von Alkali, derbe Rhomboeder vom Schmelzp. 183° aus Wasser.

0,1015 g Subst.: 0,0741 g AgJ.

$C_{12}H_{20}ONJ$ Ber. J 39,53 Gef. J 39,42.

l-Iso-ephedrin.

Löst man 16,5 g d,l-Base, 15,0 g d-Weinsäure in 40 ccm warmen Wasser, so scheiden sich 9,0 g I. Fraktion ab. Aus der Mutterlauge erhielt man 7,8 g II. Fraktion. Die beiden Fraktionen wurden öfters aus Wasser umkrystallisiert. l-Isoephedrin-bitartrat schmilzt bei 178° unter Aufschäumen. Das durch Umsetzung mit Kaliumchlorid dargestellte Hydrochlorid bildet aus absolutem Alkohol Nadeln. Sie schmelzen bei 182—182,5°. In Wasser spielend leicht löslich.

$$[\alpha]_D^{20} = (-4{,}50° \cdot 100) : (1 \cdot 7{,}1850 \cdot 1{,}0120) = -61{,}88°.$$

Digitized by Google

Die freie Base krystallisiert aus Äther in angenehm riechenden Prismen, welche bei 118—118,5° schmelzen. Sie lösen sich in Wasser weniger leicht als die d-Isobase.

$[\alpha]_D^{20} = (-4{,}35° \cdot 100) : (1 \cdot 5{,}2171 \cdot 0{,}803) = -51{,}93°$ in absolutem Alkohol.

N-p-Nitrobenzoylderivat: Kurze Prismen vom Schmelzp. 177° aus Alkohol.

$[\alpha]^{20} = (-5{,}73° \cdot 100) : (2 \cdot 1{,}3790 \cdot 1{,}479) = -140{,}47°$ in Chloroform.

d-Iso-ephedrin.

Aus der wäßrigen Mutterlauge des l-Isoephedrin-d-bitartrats in Freiheit gesetzte Base, hauptsächlich d-Form, wurde mit l-Weinsäure versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhielt man 19,8 g d-Isobase-l-bitartrat. Man kann durch mehrmalige Wiederholung der Prozedur nahezu völlige Spaltung erreichen. Die freie Base bildet Prismen vom Schmelzp. 117—118° aus Äther.

$[\alpha]_D^{20} = (+4{,}39° \cdot 100) : (2 \cdot 5{,}2689 \cdot 0{,}803) = +51{,}87°$ in absolutem Alkohol.

Hydrochlorid: Prismen vom Schmelzp. 182—182,5° aus absolutem Alkohol. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich.

$[\alpha]_D^{20} = (+7{,}90° \cdot 100) : (2 \cdot 6{,}3453 \cdot 1{,}0104) = +61{,}61°$.

Natürl. Produkt $[\alpha]_D^{20} = (+7{,}89° \cdot 100) : (2 \cdot 6{,}3453 \cdot 1{,}0104) = +61{,}53°$.

Oxalat: Aus absolutem Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 219° unter Aufschäumung. Es ist sehr löslich in Wasser, während das l-Ephedrinoxalat in Wasser schwer löslich ist.

N-p-Nitrobenzoylderivat: Schwach gelbliche Säulen vom Schmelzpunkt 177° aus Alkohol. In Chloroform leicht, in Äther dagegen schwer löslich.

$[\alpha]_D^{20} = (+3{,}12° \cdot 100) : (2 \cdot 0{,}7502 \cdot 1{,}476) = +140{,}85°$ in Chloroform.

Natürliches Produkt:

$[\alpha]_D^{20} = (+5{,}75° \cdot 100) : (2 \cdot 1{,}3915 \cdot 1{,}476) = +139{,}94°$ in Chloroform.

II. Nor-ephedrine.

d,l-Nor-ephedrin.

500 g 1-Phenyl-1-oxy-2-nitropropan in 1000 ccm Alkohol wurden mit 3500 g 30-proc. Schwefelsäure und 600 g Eisenspäne unter Schütteln allmählich reduziert. Bei dem Verlauf der Reaktion muß man die Temperatur stets unter 45° halten. Erkennt man beim Lösen des nach der Ver-

Digitized by Google

dampfung des Alkohols erhaltenen Rückstandes in Wasser keine Trübung, so fällt man das Eisensulfat durch Alkohol aus, verdampft das Filtrat im Vakuum und neutralisiert mit Kaliumcarbonatlösung. Die von hierbei ausgeschiedener Schmiere abfiltrierte Lösung wurde nochmals verdampft und mit Alkohol extrahiert. Ausbeute an Sulfat 50 bis 55 Proc. d. Th.

Zu der Lösung von 50 g Nitroalkohol in 25 ccm Alkohol setzt man allmählich 225 g konz. Salzsäure und 140 g gekörntes Zinn, wobei man die Temperatur immer bei gegen 45° hält. Entsteht beim Verdünnen einer kleinen Probe mit Wasser keine Trübung mehr, so verdünnt man mit viel Wasser und entzinnt durch Schwefelwasserstoff. Nach dem Verdampfen im Vakuum wurde das Hydrochlorid aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 54 Proc. d. Th.

Das Gemisch von d,l-Nor-ephedrin und d,l-Nor-isoephedrin wurde durch fraktionierte Krystallisation der Hydrochloride aus absolutem Alkohol zerlegt; das erstere ist weniger löslich in absolutem Alkohol als das letztere. Salzsaures d,l-Nor-ephedrin krystallisiert aus wenig Wasser in Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 194°.

0,2083 g Subst.: 0,1589 g AgCl.

$C_9H_{13}ON.HCl$ Ber. Cl 18,90 Gef. Cl 18,87.

Freie Base: Blättchen vom Schmelzp. 104—105° aus Äther, die in Alkohol, Benzol und Wasser löslich sind.

0,1337 g Subst: 0,3504 g CO_2, 0,1013 g H_2O. — 0,1441 g Subst.: 11,7 ccm N (20,5°, 763,5 mm).

$C_9H_{13}ON$	Ber.	C 71,47	H 8,67	N 9,27
	Gef.	„ 71,48	„ 8,48	„ 9,32.

Sulfat: Glänzende Schuppen vom Schmelzp. 285—286°. Sie lösen sich in warmem Wasser.

0,3330 g Subst.: 0,1948 g $BaSO_4$.

$(C_9H_{13}ON)_2.H_2SO_4$ Ber. S 8,03 Gef. S 8,01.

Oxalat: Dünne Tafeln aus Wasser vom Schmelzp. 245° unter Aufschäumen.

Dioxalat: Tafeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 182 bis 183° unter Aufschäumen.

Chloroplatinat: Schwach gelbe Nadeln aus Wasser vom Zersetzungsp. 221,5°.

Digitized by Google

0,1760 g Subst.: 0,0483 g Pt.

$(C_6H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$ Ber. Pt 27,40 Gef. Pt 27,44.

Chloroaurat: Gelbe sechseckige Tafeln (Gef. Au 41,30 Proc.).

Kupferoxydverbindung: Zur Mischung von 2 g Hydrochlorid in 80 ccm Wasser und 70 ccm 2-proc. Kupfersulfatlösung setzt man 5-proc. Natronlauge allmählich zu, es entsteht ein purpurblauer Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur wurde das Produkt in 60 ccm Methylalkohol gelöst. Zur filtrierten Lösung fügt man 10 ccm Wasser und läßt eine Nacht stehen. Durch Wiederholung dieser Umkrystallisation erhielt man purpurfarbige sechseckige Tafeln, die bei 120° dunkel verblauen, und bei 169° unter Abscheidung von Kupferoxydul schmelzen. Die Verbindung löst sich nur im Methylalkohol.

0,1546 g Subst.: 0,2928 g CO_2, 0,0986 g H_2O. — 0,1351 g Subst.: 8,4 ccm N (28°, 760 mm). — 0,2048 g Subst.: 0,0391 g CuO.

$2\,C_9H_{13}ON.CuO.2\,H_2O$ Ber. C 51,68 H 7,23 N 6,74 Cu 15,21
Gef. „ 51,65 „ 7,14 „ 6,78 „ 15,25.

N-Acetylderivat: Man erhält es durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die ätherische Lösung des d,l-Nor-ephedrins bei Gegenwart von Kaliumcarbonat. Prismen vom Schmelzp. 135° aus Äther. Sie lösen sich in warmem Wasser und gewöhnlichen organischen Solventien, sind aber in Methyljodid fast unlöslich. Beim Kochen mit konz. Salzsäure wandeln sie sich unter Verseifung in d,l-Nor-isoephedrin um; durch n-Salzsäure wird d,l-Nor-ephedrin regeneriert.

0,2535 g Subst.: 0,6323 g CO_2, 0,1798 g H_2O. — 0,1216 g Subst.: 7,6 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. C 68,35 H 7,83 N 7,25
Gef. „ 68,00 „ 7,93 „ 7,27.

N-p-Nitrobenzoylderivat: Schwach gelbe Flachnadeln vom Schmelzpunkt 189° aus Alkohol, welche in Aceton und Essigester löslich sind.

13,15 mg Subst.: 6,175 ccm n/70 HCl.

$C_{16}H_{16}O_4N_2$ Ber. N 9,33 Gef. N 9,38.

d-Nor-ephedrin.

Löst man 10 g d,l-Base und 10 g d-Weinsäure in 700 ccm warmem Alkohol, so scheiden sich Krystalle von d-Nor-ephedrin-d-bitartrat ab, die nach Umlösung aus Alkohol bei etwa 160° blasenbildend schmelzen.

0,5346 g Subst.: 0,0707 g Verlust (95°, Vakuum).

$C_9H_{13}ON.C_4H_6O_6.C_2H_6O$ Ber. C_2H_6O 13,26
Gef. „ 13,22.

Alkoholfreie Subst.: $[\alpha]_D^{17}(+ 2{,}140 \cdot 100) : (1 \cdot 6{,}0354 \cdot 1{,}0182) = + 34{,}69°$.

Digitized by Google

Freie Base: Fünfeckige Tafeln aus Wasser, die bei 52° schmelzen und in Äther leicht löslich sind.

$[\alpha]_D^{17} = (+ 0{,}88° \cdot 100) : (2 \cdot 3{,}7495 \cdot 0{,}797) = + 14{,}76°$ in absol. Alkohol.

Hydrochlorid: Hygroskopische Tafeln vom Schmelzp. 171—172° in absolutem Alkohol.

$$[\alpha]_D^{17} = (+ 2{,}18° \cdot 100) : (1 \cdot 6{,}4536 \cdot 1{,}0113) = + 33{,}40°.$$

Sulfat: Durchsichtige sechseckige Tafeln aus Wasser, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren. Das wasserfreie Sulfat schmilzt bei 285—286° unter Zersetzung.

0,1792 g Subst.: 0,0138 g Verlust (100°, Vakuum).

$(C_9H_{13}ON)_2.H_2SO_4.2H_2O$ Ber: H_2O 8,20 Gef. H_2O 7,70.

$$[\alpha]_D^{17} = (+ 1{,}30° \cdot 100) : (1 \cdot 4{,}0811 \cdot 1{,}0110) = + 31{,}51°.$$

Oxalat: Blättchen aus Wasser, welche bei 245° blasenbildend schmelzen.

Chloroplatinat: Schwach gelbe Säulen vom Schmelzp. 221,5° unter Zersetzung.

Chloroaurat: Gelbe Tafeln vom Schmelzp. 188°.

N-p-Nitrobenzoylderivat: Schwache gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 175—176° aus Alkohol. In Methylalkohol und Chloroform löslich. Das Derivat wandelt sich durch Kochen mit konz. Salzsäure in Nor-l-isoephedrin-p-nitrobenzoesäureester um.

$[\alpha]_D^{20} = (1{,}32° \cdot 100) : (2 \cdot 0{,}8912 \cdot 1{,}482) = + 49{,}95°$ in Chloroform.

l-Nor-ephedrin.

Die obige alkoholische Mutterlauge des d-Nor-ephedrin-bitartrats wurde im Vakuum verdampft und die aus dem Rückstand in Freiheit gesetzte Base, hauptsächlich l-Form, wird mit l-Weinsäure versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man l-Nor-ephedrin-l-bitartrat, welches bei etwa 130° sintert und gegen 160° blasenbildend schmilzt.

0,2355 g Subst.: 0,0315 g Verlust (95°, Vakuum).

$C_9H_{13}ON.C_4H_6O_6.C_2H_6O$ Ber. C_2H_6O 13,26 Gef. C_2H_6O 13,38.

Alkoholfreie Subst.:

$$[\alpha]_D^{20} = (- 1{,}22° \cdot 100) : (1 \cdot 3{,}5007 \cdot 1{,}0112) = - 34{,}46°.$$

Das *Hydrochlorid* krystallisiert aus absolutem Alkohol in Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 171—172°. Im übrigen verhält es sich wie die d-Form.

$$[\alpha]_D^{20} = (- 1{,}09° \cdot 100) : (1 \cdot 3{,}2664 \cdot 1{,}0054) = - 33{,}27°.$$

Digitized by Google

Die *freie Base* bildet aus Wasser fünfeckige Tafeln vom Schmelzpunkt etwa 50°.

$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}80° \cdot 100) : (2 \cdot 3{,}4344 \cdot 0{,}799) = -14{,}56°$ in absol. Alkohol.

Sulfat: Tafeln aus Wasser, das wasserfreie Salz schmilzt bei 285—286° unter Zersetzung.

0,2264 g Subst.: 0,0206 g Verlust (100°, Vakuum).

$(C_9H_{13}ON)_2.H_2SO_4.2H_2O$ Ber. H_2O 8,26 Gef. H_2O 9,09.

$[\alpha]_D^{28} = (-1{,}08° \cdot 100) : (1 \cdot 3{,}4128 \cdot 1{,}0082) = -31{,}99°$.

Oxalat: Blättchen aus Wasser, die bei 245° unter Aufschäumen schmelzen.

Chloroplatinat: Schwach gelbe flache Nadeln vom Schmelzp. 221° unter Zersetzung.

Chloroaurat: Gelbe Tafeln vom Schmelzp. 188°.

N-p-Nitrobenzoylderivat: Schwach gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 175—176°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie diejenigen seines Antipoden. Durch Kochen mit konz. Salzsäure wandelt es sich in Nor-d-isoephedrin-p-nitrobenzoesäureester um.

$[\alpha]_D^{23} = (-0{,}98° \cdot 100) : (2 \cdot 0{,}6695 \cdot 1{,}475) = -49{,}58°$ in Chloroform.

Trimethylammoniumjodid: Schüttelt man die Lösung von 1 Mol. l-Nor-ephedrin und 3,5 Mol. Methyljodid mit Kalilauge, so scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Beim Umlösen zuerst aus absolutem Alkohol, dann aus Wasser, erhält man kurze Prismen. Der Körper schmilzt bei 211—112°. Die Mischprobe mit dem aus natürlichem l-Ephedrin entstandenen Dimethylammoniumjodid zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

$[\alpha]_D^{28} = (-1{,}11° \cdot 100) : (1 \cdot 4{,}9211 \cdot 1{,}0147) = -22{,}23°$.

d,l-Nor-iso-ephedrin.

Der aus dem alkoholischem Filtrat obigen salzsauren d,l-Nor-ephedrins später auskrystallisierte Teil wurde aus Äther-Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmelzp. 169°, die in Wasser spielend leicht löslich sind.

0,1533 g Subst.: 0,1171 g AgCl.

$C_9H_{13}ON$ Ber. Cl 18,90 Gef. Cl 18,90.

Die freie Base bildet Blättchen vom Schmelzp. 71° aus Petroläther. In Äther viel leichter löslich als d,l-Nor-ephedrin.

0,1455 g Subst.: 0,3810 g CO_2, 0,1106 g H_2O. — 0,2180 g Subst.: 17,7 ccm N (20°, 760 mm).

Digitized by Google

$C_9H_{13}ON$	Ber.	C 71,47	H 8,67	N 9,27
	Gef.	„ 71,42	„ 8,51	„ 9,35.

Sulfat: Dünne Tafeln aus Wasser, die bei 290—291° unter Zersetzung schmelzen.

Oxalat: Dünne Tafeln aus verdünntem Alkohol, die bei 235° blasenbildend schmelzen.

Dioxalat: Nadeln vom Schmelzp. 171° unter Aufschäumen.

Chloroplatinat: Glänzende, gelbe kurze Prismen, die bei 199,5° unter Zersetzung schmelzen.

0,2108 g Subst.: 0,0102 g Verlust (100°). — 0,1857 g Subst.: 0,0485 g Pt.

$(C_9H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$	Ber.	H_2O 4,81	Pt 26,09
	Gef.	„ 4,83	„ 26,11.

Chloroaurat: Gelbe lange Nadeln vom Schmelzp. 132—133°.

0,1909 g Subst.: 0,0763 g Au.

$C_9H_{13}ON.HCl.AuCl_3$ Ber. Au 40,15 Gef. Au 40,02.

Kupferoxydverbindung: Das nach der bei der d,l-Form angegebenen Vorschrift erhaltene Produkt wurde in 20 ccm Methylalkohol gelöst und durch Verdünnung des Filtrates mit gleicher Menge Wasser zur Krystallisation gebracht. Glänzende purpurne Prismen, die bei 154° unter Zersetzung schmelzen.

0,1529 g Subst.: 0,2889 g CO_2, 0,0999 g H_2O. — 0,1556 g Subst.: 9,5 ccm N (27°, 760 mm). — 0,2011 g Subst.: 0,0381 g CuO.

$2C_9H_{13}ON.CuO.2H_2O$	Ber.	C 51,68	H 7,23	N 6,74	Cu 15,21
	Gef.	„ 51,53	„ 7,31	„ 6,70	„ 15,14.

N-Acetylderivat: Man krystallisierte aus Ligroin und nachher aus Äther um. Kurze Prismen vom Schmelzp. 85—86°, die gegen organische Solvenzien leichter als N-Acetyl-nor-d,l-ephedrin löslich sind, besonders leicht in Methyljodid.

0,1058 g Subst.: 0,2648 g CO_2, 0,0741 g H_2O.

$C_{11}H_{15}O_2N$	Ber.	C 68,35	H 7,83.
	Gef.	„ 68,26	„ 7,84.

N-p-Nitrobenzoylderivat: Schwach gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 170° aus Alkohol, welche in Aceton, Chloroform, Essigester leicht, in Benzol wenig löslich sind.

14,30 mg Subst.: 6,65 ccm n/70 HCl.

$C_{16}H_{16}O_4N_2$ Ber. N 9,33 Gef. N 9,30.

l-Nor-isoephedrin.

Beim Erkalten der Lösung von 15,1 g d,l-Nor-isoephedrin und 15 g d-Weinsäure in 35 ccm Wasser scheidet sich

Digitized by Google

l-Nor-isoephedrin-d-bitartrat ab, welches bei 202° unter Aufschäumen schmilzt. Es enthält kein Krystallwasser.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}88° \cdot 100) : (2 \cdot 3{,}2836) = -13{,}39°.$$

Die freie Base bildet durchsichtige Prismen aus Benzol, die bei 77,5—78° schmelzen.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1{,}82° \cdot 100) : (2 \cdot 3{,}4804 \cdot 0{,}801) = -32{,}64° \text{ in absol. Alkohol.}$$

Das *Hydrochlorid* krystallisiert aus absolutem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 180—181°.

$$[\alpha]_D^{20} = (-3{,}00° \cdot 100) : (1 \cdot 6{,}9407 \cdot 1{,}0127) = -42{,}68°.$$

Sulfat: Sechseckige Tafeln aus Wasser, die bei 290—291° unter Zersetzung schmelzen.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1{,}50° \cdot 100) : (1 \cdot 3{,}7154 \cdot 1{,}0096) = -39{,}99°.$$

Oxalat: Blättchen aus Wasser, welche bei 235° blasend schmelzen.

Chloroplatinat: Schwach gelbe Tafeln vom Schmelzp. 199°.

Chloroaurat: Gelbe Flachnadeln vom Schmelzp. 137—138°.

N-p-Nitrobenzoylderivat: Schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 199°.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1{,}20° \cdot 100) : (2 \cdot 0{,}3848 \cdot 1{,}483) = -105{,}13° \text{ in Chloroform.}$$

d-Nor-iso-ephedrin.

Die aus dem obigen Filtrat des l-Nor-isoephedrin-bitartrats in Freiheit gesetzte Base, größtenteils d-Isobase, wird mit l-Weinsäure versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhielt man bei 202° schmelzendes d-Nor-iso-ephedrin-l-bitartrat.

$$[\alpha]_D^{20} = (+0{,}84° \cdot 100) : (2 \cdot 3{,}1440) = +13{,}36°.$$

Die freie Base bildet Prismen vom Schmelzp. 77,5 bis 78° aus Benzol.

$$[\alpha]_D^{20} = (+2{,}58° \cdot 100) : (2 \cdot 4{,}8426 \cdot 0{,}804) = +33{,}14° \text{ in absol. Alkohol.}$$

Hydrochlorid: Prismen vom Schmelzp. 180—181° aus absolutem Alkohol.

$$[\alpha]_D^{20} = (+3{,}02° \cdot 100) : (1 \cdot 7{,}0119 \cdot 1{,}0128) = +42{,}53°.$$

Sulfat: Sechseckige Tafeln aus Wasser, die bei 290—291° unter Zersetzung schmelzen.

$$[\alpha]_D^{20} = (+1{,}99° \cdot 100) : (1 \cdot 4{,}8944 \cdot 1{,}0134) = +40{,}12°.$$

Oxalat: Blättchen aus Wasser, welche bei 235° unter Aufschäumen schmelzen.

Digitized by Google

Chloroplatinat: Schwach gelbe Säulen vom Schmelzp. 198°.
Chloroaurat: Gelbe flache Nadeln vom Schmelzp. 137—138°.
N-p-Nitrobenzoylderivat: Schwach gelbliche Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 199,5°.

$[\alpha]_D^{20} = (+ 1{,}60° \cdot 100) : (2 \cdot 0{,}5182 \cdot 1{,}471) = + 104{,}96°$ in Chloroform.

Trimethylammoniumjodid: Rhombische Prismen aus Alkohol oder Wasser, die bei 216—216,5° schmelzen.

$[\alpha]_D^{20} = (+ 1{,}23° \cdot 100) : (1 \cdot 3{,}3203 \cdot 1{,}0107) = + 36{,}65°$.

Die aus natürlichem d-Nor-isoephedrin hergestellten Präparate zeigen bei der Mischprobe mit den entsprechenden obigen Produkten keine Depression.

Umwandlung des d,l-Nor-ephedrins in d,l-Nor-isoephedrin.

d,l-N-Benzoyl-nor-ephedrin (VI): In ein Gemisch von gleichen Molekülen salzsaurem d,l-Nor-ephedrin und Benzoylchlorid in Äther wurde Kalilauge allmählich eingetropft und geschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers entstehen weiße Krystalle, die aus Benzol Tafeln vom Schmelzpunkt 143° bilden. In organischen Solvenzien außer Petroläther löslich.

0,1500 g Subst.: 0,4144 g CO_2, 0,0905 H_2O. — 0,1510 g Subst.: 7,6 ccm N (27°, 757 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$	Ber.	C 75,25	H 6,72	N 5,49
	Gef.	„ 75,35	„ 6,75	„ 5,63.

α,μ-Diphenyl-β-methyloxazolin (VII): d,l-N-Benzoyl-ephedrin wird unter Zerreiben in wenig konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird auf Eis gegossen und durch Kaliumcarbonat neutralisiert, die neue Base wird mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung besteht noch aus etwas rohem Oxazolin. Die Ausbeute beträgt 75 Proc. d. Th. Zur alkoholischen Lösung dieser Base setzt man die berechnete Menge alkoholischer Pikrinsäure, wobei eine krystalline Abscheidung eintritt. Die gelben rhombischen Tafeln werden abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen, sie schmelzen bei 140—141°. Die Acetonlösung, die man ohne Erwärmung erhält, wird mit wenig Wasser zur Krystallisation gebracht, wobei der Schmelzpunkt derselbe bleibt.

Digitized by Google

0,1705 g Subst.: 0,3500 g CO_2, 0,0605 g H_2O. — 0,1513 g Subst.: 15,5 ccm N (11°, 762 mm).

$C_{22}H_{18}O_3N_4$	Ber.	C 56,63	H 3,89	N 12,02
	Gef.	„ 56,51	„ 3,96	„ 12,19.

Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol verwandelt sich das *Pikrat* in dicke Prismen vom Schmelzp. 186° unter Aufschäumen, die sich mit dem Pikrat des d,l-Nor-isoephedrinbenzoesäureesters völlig identisch erweisen.

d,l-Nor-isoephedrinbenzoesäureester (VIII): Löst man α,μ-Diphenyl-β-methyl-oxazolin in verdünnter Salzsäure, so erhält man eine klare Lösung von salzsaurem Oxazolin, beim Kochen dagegen wird die Lösung bald trüb und es scheiden sich weiße Krystalle ab. Aus kochendem Wasser erhält man verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 220°. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entstand d,l-Nor-isoephedrin.

0,1578 g Subst.: 0,0766 g AgCl.

$C_{16}H_{17}O_2N.HCl$ Ber. Cl 12,16 Gef. Cl 12,01.

Pikrat bildet gelbe rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 186° unter Aufschäumen.

0,1122 g Subst.: 11,5 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{22}H_{20}O_9N_4$ Ber. N 11,83 Gef. N 11,57.

Verwendet man Schwefelsäure anstatt Salzsäure, so erhält man zuerst schwer krystallisierbares Oxazolinsulfat, beim Kochen der Lösung scheiden sich dagegen weiße Krystalle ab. Aus kochendem Wasser oder Alkohol erhält man lange Nadeln vom Schmelzp. 182° unter Aufschäumen. Löslich in warmem Wasser und kaltem Alkohol.

0,1210 g Subst.: 0,0472 g $BaSO_4$.

$(C_{16}H_{17}O_2N)_2.H_2SO_4$ Ber. S 5,27 Gef. S 5,36.

Rückwandlung von d,l-Nor-isoephedrin-benzoesäureester in α,μ-Diphenyl-β-methyloxazolin.

Man löst das Hydrochlorid des obigen Benzoesäureesters in wenig Schwefelsäure; die Lösung wird auf Eis gegossen, mit Kaliumcarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert. Man destilliert den Äther ab und behandelt den Rückstand mit alkoholischer Pikrinsäure. Das so erhaltene

Digitized by Google

α,μ-Dipenyl-β-methyloxazolinpikrat schmilzt ebenfalls bei 140—141°.

d,l-N-Benzoyl-nor-isoephedrin (VI): Fügt man Ammoniakwasser der wäßrigen Lösung des salzsauren d,l-Nor-isoephedrin-benzoesäureesters zu, so trübt sie sich zunächst, dann fallen feine Nadeln vom Schmelzp. 128° aus, die in verdünnter Säure nicht löslich sind. Dieses nicht basische Produkt erwies sich mit dem aus d,l-Nor-isoephedrin erhaltenen N-Benzoylderivat identisch. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1638 g Subst.: 0,4516 g CO_2, 0,0984 g H_2O. — 0,1716 g Subst.: 8,1 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$	Ber.	C 75,25	H 6,72	N 5,49
	Gef.	„ 75,19	„ 6,72	„ 5,46.

III. Methyl-ephedrine.

d,l-Methylephedrin.

In ein Gemisch von 18 g 1-Phenyl-1-oxy-2-nitropropan und 17,2 g 35-proc. Formalin (2 Mol.), das durch fließendes Wasser gekühlt wurde, trug man unter dauerndem kräftigen Rühren 50 g Zinkstaub und 200 ccm 50-proc. Essigsäure nacheinander ein. Am Ende wurde das Gemisch mit 100 ccm Wasser und einer genügenden Menge von 10-proc. Kupfersulfatlösung versetzt und gegen 50° erwärmt, bis keine Reduktion der alkalischen Kupferlösung nach dem Kochen mit Salzsäure mehr stattfand. Zur Entfernung von Zink kochte man das Reduktionsprodukt mit der berechneten Menge Oxalsäurelösung kurz auf und filtrierte heiß. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedampft, ätzalkalisch gemacht und in Äther aufgenommen. Die über Kalistücken getrocknete ätherische Lösung wurde destilliert und der Rückstand im Vakuum weiter destilliert. Man erhielt ein basisch riechendes Öl vom Siedep. 129—131° unter 13 mm. Die Ausbeute beträgt 72 Proc. d. Th.

0,1302 g Subst.: 0,3512 g CO_2, 0,1150 g H_2O. — 0,1096 g Subst.: 7,8 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{11}H_{17}ON$	Ber.	C 73,68	H 9,57	N 7,82
	Gef.	„ 73,57	„ 9,88	„ 7,97.

Digitized by Google

Siedep.$_{25}$ 143—144° (korr.) $d_4^{20} = 0{,}9968$ $n_D^{20} = 1{,}5177$.

Mol.-Refr.: Ber. $C_{11}H_{17}ONe\,3\overline{|}_3$ 54,86 Gef. 54,43 $EM_D = -0{,}43$.

Das Öl ist ein Gemisch von d,l-Methylephedrin und d,l-Methyl-isoephedrin. Das Hydrochlorid des letzteren krystallisiert aus Aceton in Tafeln vom Schmelzp. 207 bis 208°. Als krystallines d,l-Salz isoliert man nur 3,5 g, während die Hauptmenge als schwer krystallisierbarer Sirup (Iso-Form) verbleibt.

0,1162 g Subst.: 0,0772 g AgCl.

$C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$ Ber. Cl 16,45 Gef. Cl 16,44.

Das freie d,l-Methylephedrin krystallisiert in durchsichtigen Prismen aus Petroläther. Die Base, die in den gewöhnlichen Solvenzien leicht löslich ist, schmilzt bei 63,5 bis 64,5°.

0,1163 g Subst.: 0,3156 g CO_2, 0,1014 g H_2O.

$C_{11}H_{17}ON$ Ber. C 73,68 H 9,57 Gef. C 74,01 H 9,76.

Oxalat: Tafeln aus absolutem Alkohol, die bei 170—171° blasenbildend schmelzen.

Pikrat: Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 124—125° aus verdünntem Alkohol, die in Wasser wenig, in Alkohol ziemlich löslich sind.

Chloroaurat: Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 137° aus verdünntem Alkohol.

0,0430 g Subst.: 0,0164 g Au.

$C_{11}H_{17}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$ Ber. Au 37,98 Gef. Au 38,14.

l-Methylephedrin.

Setzt man zu der Lösung von 5,0 g synthetischem l-Ephedrin in der fünffachen Menge Benzol 5,0 g Methyljodid, so trübt sich die klare Lösung unter heftigem Sieden. Nach $1^1/_2$ stündigem Digerieren wurde das Benzol abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und ätzalkalisch ausgeäthert. Das hierbei ausgeschiedene quaternäre Basenjodid wurde abfiltriert. Man schüttelte den Ätherauszug mit Natriumnitritlösung und Salzsäure, um noch etwas unverändert gebliebene sekundäre Base zu entfernen. Die aus der wäßrigen Lösung wieder in Freiheit gesetzte Base wurde in Essigester aufgenommen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das durch Chlorwasserstoffgas in ätherischer

Digitized by Google

Lösung ausgefällte Hydrochlorid wurde durch Umkrystallisieren aus Essigester in reinem Zustande erhalten. Glänzende, derbe, rhombische Prismen vom Schmelzp. 192° (bei 189° etwas sinternd).

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, wenig löslich in Aceton. Ausbeute 60 Proc. d. Th. $[\alpha]_D^{20} = -29{,}9°$. Die freie Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 87—87,5° schmelzen. $[\alpha]_D^{20} = -29°$ in Methylalkohol.

Beim längeren Stehen der kalten Lösung von 4,8 g d,l-Methylephedrin und 4,0 g d-Weinsäure in wenig Methylalkohol und etwas Äther scheidet sich l-Methylephedrin-d-bitartrat in prachtvoll sechseckigen Tafeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther–Methylalkohol bei 87—88° schmelzen. I. Fraktion beträgt 3,0 g.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}30° \cdot 100) : (1 \cdot 4{,}4334) = -6{,}77°.$$

Natürliches Produkt: $[\alpha]_D^{20} = (-0{,}22° \cdot 100) : (1 \cdot 3{,}3256) = -6{,}62°$.

Die aus dem Bitartrat durch Kaliumcarbonat freigesetzte Base nimmt man in Äther auf, trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat und verdunstet den Äther. Man erhält lange Säulen aus verdünntem Alkohol, die bei 87—87,5° schmelzen. In Löslichkeit und anderem Verhalten ist sie ganz gleich der natürlichen Base.

$[\alpha]_D^{20} = (-1{,}04° \cdot 100) : (1 \cdot 4{,}4026 \cdot 0{,}809) = -29{,}20°$ in Methylalkohol.

Natürliches Produkt: $[\alpha]_D^{20} = (-2{,}26° \cdot 100) : (2 \cdot 4{,}8186 \cdot 0{,}808) = -29{,}02°$ in Methylalkohol.

Das mit Kaliumchlorid umgesetzte Hydrochlorid krystallisiert in rhombischen Prismen aus Essigester, die bei 189° etwas sintern, bei 192° klar schmelzen.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1{,}26° \cdot 100) : (1 \cdot 4{,}1806 \cdot 1{,}0064) = -29{,}95°.$$

Natürliches Produkt: $[\alpha]_D^{4} = (-170° \cdot 100) : (1 \cdot 5{,}6439 \cdot 1{,}0084) = -29{,}87°$.

Das *Oxalat* bildet aus absolutem Alkohol Flachnadeln, die bei 187° unter Aufschäumen schmelzen.

Pikrat. Beim Versetzen mit Pikrinsäurelösung in wäßriger Hydrochloridlösung fallen gelbe Nadeln aus, die nach dem Reinigen aus verdünntem Alkohol bei 142° schmelzen.

Chloroaurat krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Flachnadeln vom Schmelzp. 128—129°.

Die erwähnten Derivate zeigen bei der Mischprobe mit den entsprechenden natürlichen Produkten keine Schmelzpunktsdepression.

Digitized by Google

Kupferoxydverbindung. Der nach der bei Norephedrin angegebenen Vorschrift erhaltene purpurne Niederschlag wurde in wenig Methylalkohol gelöst und durch Verdünnung des Filtrats mit einer genügenden Menge Wasser zur Krystallisation gebracht. Man erhält schöne Krystalle, die mit verdünntem Methylalkohol gewaschen purpurne Blättchen vom Schmelzp. etwa 86—87° bilden und in Methylalkohol-Äther leicht aufgenommen werden.

0,1227 g Subst.: 0,0185 g CuO.

$2C_{11}H_{17}ON \cdot CuO \cdot 2H_2O$ Ber. Cu 13,41 Gef. Cu 13,35.

d-Methyl-ephedrin

erhält man als Nadeln vom Schmelzp. 87—87,5° aus synthetischem d-Ephedrin und Methyljodid in Benzol. Seine Löslichkeit verhält sich wie die der l-Base. Hydrochlorid stellt Prismen vom Schmelzp. 192° dar, spezifischer Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +29,9°$.

Die aus dem oben erwähnten Filtrat des l-Methyl-ephedrin-d-bitartrats in Freiheit gesetzte Base, hauptsächlich aus d-Methylephedrin bestehend, wird mit l-Weinsäure versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Methylalkohol erhält man bei 87—88° schmelzendes d-Methylephedrin-l-bitartrat. Spezifischer Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +6,60°$.

Die freie Base stellt lange Säulen vom Schmelzp. 87 bis 87,5° dar. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie die der l-Base.

$[\alpha]_D^{20} = (+0,97° \cdot 100) : (1 \cdot 4,1050 \cdot 0,810) = +29,17°$ in Methylalkohol.

Das *Hydrochlorid* bildet aus Essigester rhombische Prismen vom Schmelzp. 192°.

$$[\alpha]_D^{20} = (+0,60° \cdot 100) : (2 \cdot 0,9977) = +30,07°.$$

Oxalat: Flachnadeln aus absolutem Alkohol, die bei 187° unter Blasenbildung schmelzen.

Chloraurat: Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 127—128°.

Methyljodid: Schüttelt man die ätherische Lösung von je 1 Mol. d-Methylephedrin und Methyljodid mit Kalilauge, so scheiden sich Krystalle ab, die abfiltriert und mit Äther gewaschen werden. Aus absolutem Alkohol, dann aus Wasser umgelöst, erhält man kurze Prismen vom Schmelzp. 211°.

$$[\alpha]_D^{20} = (+0,18° \cdot 100) : (1 \cdot 0,814) = +22,1°.$$

d,l-Methyl-iso-ephedrin.

Die oben erwähnte, vom salzsauren d,l-Methyl-ephedrin getrennte Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft. Läßt

Digitized by Google

man den Rückstand mit wenig ablolutem Äther–Alkohol im Eisschrank stehen, so scheiden sich nach einigen Tagen stark hygroskopische Krystalle ab, die gegen 140—170° unscharf schmelzen. Das Salz wurde in wenig Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt; der ätherische Auszug über Kali getrocknet und destilliert. Man erhielt ein farbloses Öl vom Siedepunkt 137° unter 16 mm Druck. Die ölige Base hat folgende physikalische Konstanten:

Siedep.$_{16}$: 135,5° (korr.); Siedep.$_{28}$: 144,5° (korr.); $d^{20}_4 = 0{,}9917$.
$n_D^{20} = 1{,}5143$ Mol.-Ref.: Ber. 54,86 Gef. 54,41 $EM_D = -0{,}45$.

0,1013 g Subst.: 7,3 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{11}H_{17}ON$ Ber. N 7,82 Gef. N 8,03.

Pikrat: Hellgelbe Säulen aus verdünntem Alkohol, vom Schmelzpunkt 148—148,5°.

Oxalat: Chloroplatinat, Chloroaurat gaben keine guten Krystalle.

d-Methylisoephedrin.

Gleiche Moleküle d,l-Methylisoephedrin und d-Weinsäure wurden mit wenig Wasser zur Lösung gebracht. Nach einiger Zeit krystallisierten glänzende derbe Prismen des d-Methylisoephedrin-d-bitartrats aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 83,5—84° schmelzen. Das Salz zeigt bei der Mischprobe mit dem d-Bitartrat des natürlichen d-Methylisoephedrins keine Schmelzpunktserniedrigung.

0,3488 g Subst.: 0,0352 g Verlust (95° Vakuum).

$C_{11}H_{17}ON$ Ber. H_2O 9,86 Gef. H_2O 10,09.

Das wasserfreie Salz schmilzt gegen 150°.

Die aus reinem Bitartrat befreite *Base* siedet unter 24 mm Druck bei 147—147,5°. Beim Erkalten erstarrt sie zu Nadeln vom Schmelzp. 28—28,5°.

Siedep.$_{24}$: 145—145,5° (korr.); $d^{24}_4 = 0{,}98566$; $n_D^{24} = 1{,}5109$.

Mol.-Ref.: Ber. 54,86 Gef. 54,44 $EM_D = -0{,}42$.

$[\alpha]_D^{23} = (+\ 2{,}83° \cdot 100) : (2 \cdot 3{,}6647 \cdot 0{,}804) = +\ 48{,}00°$ in Methylalkohol.

Das aus Ma Huang isolierte d-Methylisoephedrin zeigt dieselben Konstanten:

Digitized by Google

Schmelzp. 28—28,5 Siedep.$_{24}$ 145—145,5 (korr.); $d_4^{24} = 0{,}98556$.
$n_D^{24} = 1{,}5109$. Mol.-Ref.: Ber. 54,86 Gef. 54,44 $EM_D = -0{,}42$.

$[\alpha]_D^{24} = (+2{,}83^0 \cdot 100) : (2 \cdot 3{,}6465 \cdot 0{,}806) = +48{,}13^0$ in Methylalkohol.

Sein Chloroaurat bildet gelbe sechseckige Tafeln, die bei 127° schmelzen.

l-Methyl-iso-ephedrin.

Die aus obiger wäßriger Mutterlauge in Freiheit gesetzte Base, hauptsächlich l-Base, wurde an l-Weinsäure gebunden. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man bei 83,5 bis 84° schmelzendes l-Methylisoephedrin-l-bitartrat.

0,3137 g Subst.: 0,0320 g Verlust (95° Vakuum).

$C_{11}H_{17}ON.C_4H_6O_6.2H_2O$ Ber. H_2O 9,86 Gef. H_2O 10,20.

Das wasserfreie Salz stellt ein gegen 150° schmelzendes Pulver dar. Die Ausbeute der beiden Antipoden ist nahezu quantitativ.

Die aus Bitartrat durch Kaliumcarbonat befreite Base nimmt man in Äther auf, trocknet die ätherische Lösung über Kali und destilliert im Vakuum. Man erhält ein farbloses Öl vom Siedep. 140° unter 24 mm Druck.

Schmelzp. 28—28,5°; Siedep.$_{24}$: 145° (korr.); $d_4^{24} = 0{,}9854$.

$n_D^{24} = 1{,}5108$ Mol.-Ref. Ber. 54,86 Gef. 54,44 $EM_D = -0{,}42$.

$[\alpha]_D^{20} = (-1{,}61^0 . 100) : (1 . 4{,}1266 . 0{,}807) = -48{,}34^0$ in Methylalkohol.

Chloroaurat bildet gelbe sechseckige Tafeln, die bei 128° schmelzen.

Hydrochlorid und *Oxalat* geben keine so guten Krystalle wie beim d-Methylephedrin.

Das *Methyljodid* erhält man, wie oben beim d-Methylephedrinmethyljodid geschildert, aus Alkohol in rhombischen Prismen vom Schmelzp. 216—216,5°. Der Körper entspricht dem optischen Antipoden des Nor-d-isoephedrin-trimethylammonium-jodids.

$[\alpha]_D^{20} = (-1{,}12^0 . 100) : (2 . 1{,}5508) = -36{,}1^0$.

Die Base und ihre Salze verhalten sich ebenfalls wie die entsprechenden Antipoden.

Digitized by Google

Optisch aktive Heterocyclen und optisch aktive Azofarbstoffe der Dinaphtylreihe. Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen, VIII;

von *Richard Kuhn* und *Paul Goldfinger*.

[Aus dem Labor. für allgem. und analyt. Chemie der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingelaufen am 9. März 1929.).

Am Beispiel der 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure[1]) und der 1,1'-Dinaphtyl-2,2'-dicarbonsäure[2]) wurde gezeigt, daß die in der Reihe des Diphenyls von J. Kenner[3]) entdeckten Spiegelbildisomerien auch beim Ersatz der Phenylreste durch andere aromatische Ringsysteme verwirklicht werden können. Voraussetzung für die Ringneigung ist nach H. W. Mills[4]) die durch Raumbeanspruchung von Substituenten bewirkte Einschränkung der freien Drehbarkeit von C–C-Bindungen. Diese Vorstellung, zu deren Prüfung L. Mascarelli[5]) sowie F. Hyde und R. Adams[6]) ein ausführliches Programm entwickelt haben, hat in jüngster Zeit durch W. H. Mills und K. A. C. Elliot[7]) und durch W. W. Moyer und R. Adams[8]) weitere wichtige Stützen erhalten.

Daß die Stabilität optisch aktiver Diaryle durch die Raumbeanspruchung bzw. durch die Wechselwirkung der Elektronenhüllen[9]) der o-Substituenten bedingt wird, wie

---

[1]) R. Kuhn und O. Albrecht, A. **464**, 91 (1928).

[2]) R. Kuhn und O. Albrecht, A. **465**, 282 (1928).

[3]) G. H. Christie und J. Kenner, Soc. **121**, 614 (1922); **123**, 779 (1923); die weiteren Untersuchungen sind zitiert A. **464**, 92 (1928), Fußnote 3.

[4]) Chem. and Ind. (London) **45**, 884, 905 (1926).

[5]) R. A. L. [6], **6**, 60 (1927); G. **58**, 627, 791, 865. (1928).

[6]) Am. Soc. **50**, 2499 (1928).

[7]) Soc. **1928**, 1291. [8]) Am. Soc. **51**, 631 (1910).

[9]) Die Begriffe Raumbeanspruchung und Wechselwirkung der Elektronenhüllen sind zweifellos identisch, wie auch in den heutigen

Digitized by Google

es die Theorie verlangt, sollte geprüft werden an Hand der Aktivierungswärmen[1]), welche für die Racemisierung einer homologen Reihe von F-, Cl-, Br- und J-Verbindungen erforderlich sind. Als Ausgangsmaterial kamen die entsprechenden Amine in Betracht. Wir wählten das 2,2'-Diamino-dinaphtyl (I), das als Analogon der bereits gespaltenen Dicarbonsäure[2]) erscheint. Die Auflösung dieser Base in optisch aktive Antipoden ist uns nach zahlreichen Schwierigkeiten durch Darstellung des d-Camphersulfonates in einem Gemisch von 80 Proc. Chlorbenzol und 20 Proc. Alkohol gelungen. Dieses Verfahren gestattet, in kürzester Zeit ohne besondere Fraktionierung 40 Proc. der eingesetzten Base als optisch reine d-Form zu gewinnen. Aus der Mutterlauge des Camphersulfonates ist das reine l-Diamino-dinaphtyl erhältlich.

Es ist bemerkenswert, daß mit anderen aktiven Säuren, mit Helicin, sogar mit Camphersulfosäure in anderen Lösungsmitteln gar keine oder nur schwache Anzeichen einer Spaltung zu beobachten waren. In mühevollen Fraktionierungsversuchen der α-π-bromcampher-sulfosauren Salze waren nur Drehungswerte bis zu etwa 10 Proc. des Maximalwertes zu erzielen. Nach diesen Erfahrungen ist es verständlich, daß L. Mascarelli[3]) in einer nach Abschluß unserer Versuche erschienenen Notiz, die sich theoretisch mit der Spaltbarkeit mehrkerniger aromatischer Verbindungen befaßt, mitteilt, es sei ihm noch nicht gelungen, die Antipoden des 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyls zu gewinnen.

d- und l-Diamino-dinaphtyl schmelzen bei 243°, während sich die d,l-Base schon bei 193° verflüssigt. Das

---

Betrachtungen über Krystallbau angenommen wird (M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig 1923). In der Promotionsarbeit von P. Goldfinger, Zürich, Februar 1929, wird die Analogie zwischen Kugelpackung in Krystallen (V. M. Goldschmidt, B. 60, 1263 [1927]) und geometrischem Bau o-substituierter Diaryle näher erörtert. Die „rein mechanischen" Modelle sind in beiden Fällen nur ein Ausdruck für das Ergebnis elektrischer Kraftwirkungen.

[1]) R. Kuhn und O. Albrecht, A. 455, 272 (1927).

[2]) R. Kuhn und O. Albrecht, A. 465, 282 (1928).

[3]) G. 58, 627 (1928).

Digitized by Google

Drehungsvermögen der reinen d-Base beträgt in Pyridin $[\alpha]_D^{20} = +149{,}5^0$. In salzsaurer Lösung ist die d-Base linksdrehend und $[\alpha]_D$ von der HCl-Konzentration recht stark abhängig. Auch beim Acetylieren findet Umkehr des Drehungssinnes statt. In der folgenden Tabelle führen wir zum Vergleich die Drehungswerte für das von J. Meisenheimer und M. Höring[1]) erstmals gespaltene 6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl an, die wir unter gleichen Bedingungen gefunden haben. Man erkennt, daß in beiden Fällen die Bildung des Chlorhydrates und der Diacetylverbindung den Drehungssinn umkehrt. Beim Lösen in Eisessig findet dies aber nur beim Ditolyl-derivat, nicht bei der Dinaphtyl-Verbindung statt. Vielleicht hängt die Erscheinung mit der geringeren Basizität des 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyls zusammen, von dem wir kein Tartrat gewinnen konnten, während J. Meisenheimer und M. Höring die Spaltung des Diamino-ditolyls gerade durch fraktionierte Krystallisation der weinsauren Salze erreicht haben.

	2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl.	*6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl.*
Benzol	$[\alpha]_D^{19} = +184^0$	$[\alpha]_D^{16} = +84^0$
Pyridin	$[\alpha]_D^{20} = +150^0$	$[\alpha]_D^{22} = +65{,}5^0$
n-HCl	$[\alpha]_D^{20} = -30^0$	$[\alpha]_D^{16} = -55^0$
Eisessig	$[\alpha]_D^{20} = +21^0$	$[\alpha]_D^{16} = -44^0$
Diacetyl-Verbdg.[2]) *in Eisessig*	$[\alpha]_D^{21} = -92^0$	$[\alpha]_D^{21} = -97^0$

Das aktive Diamino-dinaphtyl ließ sich auch unter energischen Bedingungen nicht racemisieren. Wir haben die Versuche vorwiegend in salzsaurer Lösung angestellt, um eine Abstoßung der Aminogruppen, wenn möglich, durch positive Aufladung zu erleichtern[3]). Mit n-Salzsäure trat bei 100° in 6 Stunden noch keine Drehungsabnahme ein; bei 140° beobachteten wir starken Rückgang der Aktivität, gleichzeitig fand aber unter Abscheidung eines dunklen Öls bereits tiefgreifende Zersetzung statt. Aus dem Öl

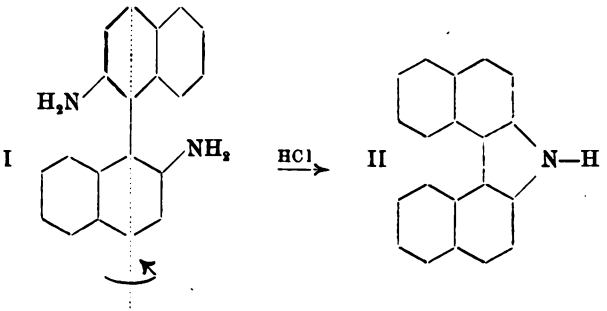
[1]) B. **60**, 1425 (1927).

[2]) Diese Substanzen waren nicht optisch rein.

[3]) Über die Umlagerung der Diaminobernsteinsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure vgl. R. Kuhn und F. Zumstein, B. **59**, 479 (1926).

Digitized by Google

ließ sich Naphtocarbazol als Pikrat in schön krystallisiertem Zustande isolieren. Das freie Naphtocarbazol war optisch inaktiv und stimmte im Schmelzpunkt und allen anderen Eigenschaften überein mit der Beschreibung des von J. Meisenheimer und K. Witte[1]) aus inaktivem 2,2′-Diamino-1,1′-dinaphtyl gewonnenen Präparates. Daraus ist zu schließen, daß im Naphtocarbazol die beiden Naphtalinringe symmetrisch zu einer senkrecht durch die Diphenylbindung gehenden Spiegelebene liegen:[2])



Die beiden Aminogruppen können anscheinend nicht aneinander vorüberschwingen. Die dazu erforderliche Energie ist jedenfalls größer als die für die NH_3-Abspaltung erforderliche. Ein Übergang von Bild zu Spiegelbild läßt sich auch vorstellen, wenn die NH_2-Gruppen die ana-Stellung der Naphtalinringe passieren. Aus dem Ergebnis unserer Versuche ist zu schließen, daß dem Molekül des Diaminodinaphtyls auch diese Möglichkeit einer freien Drehung fehlt.

Wesentlich beständiger als das Diamino-dinaphtyl ist das optisch aktive 6,6′-Diamino-2,2′-ditolyl von J. Meisenheimer und M. Höring.[3]) Mit 2n-Salzsäure 17 Stunden auf 150° erhitzt, fand merkliche Zersetzung statt, aber es konnten noch 60 Proc. der Base mit unverändertem Drehungs-

[1]) B. **36**, 4153 (1903).

[2]) Für möglich, aber nicht für wahrscheinlich, halten wir, daß in gleichen Mengen d- und l-Form eines nicht komplanaren Ringsystems entstehen.

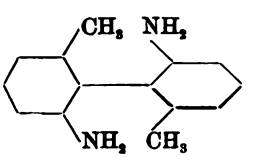
[3]) B. **60**, 1425 (1927).

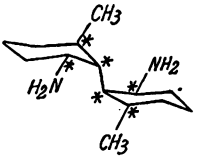
Digitized by Google

vermögen zurückgewonnen werden. Das 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl war schon nach 3 stündigem Erhitzen mit n-Salzsäure auf 140° so stark zersetzt, daß sich nur noch 7 Proc. des Ausgangsmaterials regenerieren ließen.

Während alle Versuche zur direkten Racemisierung der aktiven Basen gescheitert sind, ist es gelungen durch katalytische Hydrierung ihre optische Inaktivierung herbeizuführen. Beim Übergang vom Diphenyl zum Dicyclohexyl können sich, wie eine Betrachtung der Sachseschen Modelle[1]) lehrt, o-ständige Substituenten wesentlich voneinander entfernen. Es war modellmäßig zu erwarten, daß o-Substituenten, die in der Diphenylreihe zur Einschränkung bzw. Verhinderung der freien Drehbarkeit ausreichen, einen ähnlichen Effekt beim Dicyclohexyl noch nicht verursachen können. Hier müßten die Atomradien der o-Substituenten wesentlich größer sein.

Da nun aber bei der Hydrierung z. B. des 6,6'-Diamino-1,1'-ditolyls (III) 6 asymmetrische C-Atome auftreten, wäre es denkbar, daß die optische Aktivität der aromatischen

III 



IV[2])

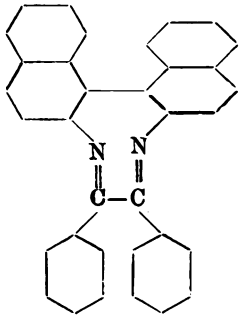
Ausgangssubstanz den asymmetrischen C-Atomen des Reaktionsproduktes (IV) Asymmetrie gewissermaßen induziert. Der hydrierte Körper könnte dann optisch aktiv sein, ohne daß eine Einschränkung der freien Drehbarkeit der Dicyclohexylbindung dafür verantwortlich wäre. Der Versuch hat ergeben, daß bei der katalytischen Hydrierung des optisch aktiven Diacetyl-diamino-dinaphtyls das Drehvermögen vollkommen verloren geht. Für die herrschende Ansicht über die Ursache der Raumisomerien bei o-substituierten Diarylen ergibt sich daraus eine neue Stütze.

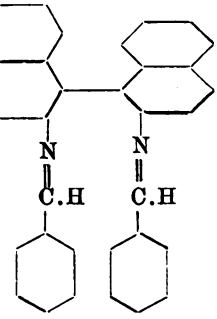
[1]) Vgl. dazu W. Schrauth und K. Görig, B. 56, 1900 (1923).

[2]) Die gewählte Raumform der Cyclohexylreste gibt nur eine der zahlreichen, nach Sachse möglichen Konfigurationen an.

Digitized by Google

Wir haben gezeigt, daß bei der Verknüpfung der Naphtalinringe durch einen Fünfring (Naphtocarbazolbildung) die Aktivität des Diamino-dinaphtyls verschwindet. Die Ursache vermuten wir im ebenen Bau des Fünfringes, der die komplanare Einstellung der Naphtalinringe mit sich bringt. Verknüpft man die Naphtalinreste durch einen Achtring, so bleibt, wie wir gefunden haben, das Drehungsvermögen erhalten. Um den Achtring zu schließen, haben wir das aktive Diamino-dinaphtyl mit Benzil kondensiert. Das Kondensationsprodukt (V), dessen Konstitution aus den Angaben des experimentellen Teiles erhellt, zeichnet sich durch sehr hohes Drehvermögen aus.

V 

VI 

Wir fanden für das aus d-Base $[\alpha]_D^{20} = + 150°$ (in Pyridin) gewonnene Produkt:

$$[\alpha]_D^{21} = - 1910°, \; [M]_D^{21} = - 8750° \text{ (in Pyridin)},$$
$$[\alpha]_D^{19} = - 3720°, \; [M]_D^{19} = - 17040° \text{ (in } H_2SO_4).$$

Zum Vergleich wurde aus dem d-Diamin die Dibenzalverbindung (VI) dargestellt. Das Drehungsvermögen ist sehr viel kleiner und von entgegengesetztem Vorzeichen.

$$[\alpha]_D^{20} = + 129°, \; [M]_D^{20} = + 588° \text{ (in Pyridin)}.$$

Der Einfluß des Ringschlusses auf Sinn und Größe des Drehvermögens tritt hier gewaltig zutage. Es ist anzunehmen, daß der heterocyclische Ring uneben gebaut ist, indem die Naphtalinringe ihre ursprüngliche Einstellung zueinander annähernd bewahren. Bei der katalytischen

Digitized by Google

Hydrierung des Benzil-Kondensationsproduktes (V) mit Platinoxyd verschwand nach Aufnahme von 24 H-Atomen das Drehungsvermögen. Anscheinend kommt dem hydrierten Achtring mit den beiden Stickstoffatomen eine ähnliche Beweglichkeit zu, wie sie bei den höheren Polymethylenen angenommen wird.

Das 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl kuppelt nicht mit diazotierter Sulfanilsäure und mit diazotiertem p-Nitranilin. 6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl dagegen, bei dem die p-Stellungen zu den Aminogruppen unbesetzt sind, liefert schön rote Azofarbstoffe.

Beide Diamine lassen sich in salzsaurer Lösung leicht diazotieren. Die Diazoniumsalze kuppeln in soda-alkalischer Lösung mit Resorcin und mit R-Salz unter Bildung leuchtend roter, mit H-Säure unter Bildung schön violetter Azofarbstoffe. Näher untersucht wurde der Farbstoff aus d-Diaminodinaphtyl und Resorcin, der in kupferglänzenden roten Nadeln krystallisiert. Er zeichnet sich durch hohes Drehungsvermögen aus:

$$[\alpha]_D^{20} = -3230^\circ \text{ (in Pyridin).}$$

Bei der Kuppelung findet Umkehr des Drehungssinnes statt. Es liegt hier der erste optisch aktive Azofarbstoff vor, der keine asymmetrischen C-Atome enthält. Für Versuche, eine Spaltung von Racematen durch asymmetrische Färbung zu erzielen, erscheinen die hier beschriebenen Azofarbstoffe aussichtsreicher als die von C. W. Porter und H. K. Ihrig[1]), von G. T. Morgan und D. G. Skinner[2]), von W. R. Brode und R. Adams[3]) geprüften, bei denen die Asymmetrie durch einzelne asymmetrische C-Atome bedingt wird.

Herrn Prof. H. E. Fierz danken wir herzlich für wertvolle Ratschläge, die er uns bei der Darstellung der Azofarbstoffe erteilt hat.

---

[1]) Am. Soc. **45**, 1990 (1923).
[2]) Soc. **127**, 1731 (1925).
[3]) Am. Soc. **48**, 2193, 2202 (1926).

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl.

Darstellung. Das als Ausgangsmaterial verwendete Azo-2,2'-naphtalin wurde nach dem von A. Hantzsch und M. Schmiedel[1]) beschriebenen und von M. Lange[2]) verbesserten Verfahren dargestellt. Aus 280 g β-Naphtylamin wurden 300 g scharf getrocknetes Rohprodukt erhalten, das beim Umkrystallisieren aus Toluol 205 g (74,5 % d. Th.) reines Azonaphtalin vom Schmelzp. 208—209° (korr.) in hellbraunen, sechsseitigen Täfelchen von symmetrischer Auslöschung lieferte.

Zur Überführung in das 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl diente die Methode von P. Jacobson[3]), die in unserem Institut von Herrn F. Somló[4]) wie folgt abgeändert wurde:

49 g Azonaphtalin werden in 440 ccm Alkohol sehr fein aufgeschlemmt, 200 g krystallisiertes Zinnchlorür zugegeben und unter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei kommt der Alkohol ins Sieden, und der Azokörper geht in Lösung. Nach etwa 1 Stunde beginnt das Zinnchlorürdoppelsalz des Diamins auszukrystallisieren. Man hält die Temperatur noch etwa 12 Stunden auf ungefähr 50°, saugt dann ab und wäscht mit wenig Alkohol. Das Doppelsalz wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und die Hauptmenge des Zinns mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat wird mit überschüssiger 2n-Natronlauge versetzt, die Base in Äther aufgenommen.

Aus der Lösung in Äther scheidet sich das 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl in weißen, schwalbenschwanzförmigen Zwillingen aus, die parallele Auslöschung zeigen. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird durch Ammoniak, aus der Lösung in Pyridin durch Wasser das Diamin in schneeflockenähnlichen, aber rechtwinkelig verwachsenen Krystallaggregaten ausgefällt.

Aus 49 g Azonaphtalin wurden 80 g Zinnchlorürdoppelsalz und 18 g Diamin (36,5 Proc. d. Th.) vom Schmelzp. 190—191° erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin läßt sich der Schmelzpunkt der Base auf 193° (korr.) erhöhen.

Spaltungsversuche.

Zur Salzbildung mit *Weinsäure* scheint die geringe Basizität des Diamino-dinaphtyls nicht auszureichen. Zahlreiche Versuche, aus absolutem Alkohol, aus Aceton oder Chloroform ein Tartrat zu gewinnen, verliefen ergebnislos. Aus einer verdünnten absolut-alkoholischen Lösung, die 1,6 Mole Weinsäure enthielt, fiel beim Abkühlen mit Äther-

[1]) B. **30**, 71 (1897). [2]) D.R.P. 78225; Frdl. IV, 1016.
[3]) A. **427**, 142 u. zwar S. 195 (1922).
[4]) Diplomarbeit E. T. H. Zürich 1928.

Digitized by Google

Kohlensäure das Diamin in briefcouvertförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 193° unverändert aus ($\alpha_D = 0$).

Ein Versuch mit Hilfe der *Helicin*verbindung nach E. Erlenmeyer jun.[1]), die Spaltung zu erzielen, glückte ebenfalls nicht. Die schön krystallisierte Helicinverbindung wurde in 3 Fraktionen zerlegt; die nach dem Zersetzen mit Salzsäure zurückgewonnenen Basen waren vollkommen inaktiv.

Günstigere Ergebnisse wurden mit *α-π-Bromcampher-sulfosäure* erhalten. 0,846 g Säure und 0,814 g Diamin, beide in Benzol gelöst, wurden durch Zusatz von Äther fraktioniert gefällt. Die öligen, langsam erstarrenden Salze lösten wir in verdünnter Salzsäure, um daraus durch verdünntes Ammoniak die Basen abzuscheiden. Das schwerlösliche Salz vom Schmelzp. 195° lieferte 0,0503 g Base (Schmelzp. 187°) von

$$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}045°.100) : (2{,}515.0{,}70) = -2{,}5° \text{ (in 2n HCl)}.$$

Das am leichtesten lösliche Salz (Schmelzp. 187°) gab beim Zerlegen 0,358 g Diamin, dessen Drehungsvermögen annähernd gleich groß, aber entgegengesetzt war:

$$[\alpha]_D^{20} = (+0{,}11°.100) : (7{,}160.0{,}50) = +3{,}1° \text{ (in 2n HCl)}.$$

d- und l-2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl.

5,2 g d,l-Base in 150 ccm Chlorbenzol und 4,2 g d-Camphersulfosäure[2]) in 30 ccm 96-proc. Alkohol werden bei Siedehitze zusammengegossen. Nach wenigen Sekunden ist nahezu alles d-Salz ausgefallen. Das Camphersulfonat stellt feine, schneeweiße, beiderseits zugespitzte rhombische Prismen mit symmetrischer Auslöschung dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 238° und wird nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol und Alkohol bei 243° (korr.) konstant.

4,780 mg Subst.: 0,236 ccm N (20°, 714 mm).

$C_{20}H_{16}N_2$, $C_{10}H_{15}OSO_3H$ Ber. N 5,42 Gef. N 5,40.

Für das Drehungsvermögen des reinen Salzes in Pyridinlösung fanden wir:

$$[\alpha]_D^{19} = (+4{,}20°.100) : (4{,}489.1{,}00) = +93{,}6°; \quad [M]_D^{19} = +483{,}0°$$
$$[\alpha]_D^{20} = (+1{,}07.100) : (1{,}123.1{,}00) = +95{,}3°; \quad [M]_D^{20} = +491{,}8°.$$

[1]) B. **36**, 976 (1903); Houben-Weyl II, 1083, 3. Aufl. 1925.

[2]) Das sind 0,85 Mole Säure auf 1 Mol Base.

Digitized by Google

Demnach entspricht die optische Aktivität des Camphersulfonats angenähert der Summe der $[M]_D$-Werte von Camphersulfosäure und von d-Diaminodinaphtyl in Pyridin.

d-Camphersulfosäure $[\alpha]_D^{20} = (+ 2{,}02^0 . 100) : (7{,}522 . 0{,}75) = + 35{,}8^0$.

d-2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl (Schmelzp. 243°):

$[\alpha]_D^{21} = (+ 5{,}51^0 . 100) : (3{,}820 . 1{,}00) = + 144{,}5^0$; $[M]_D^{21} = + 410{,}6^0$,

$[\alpha]_D^{20} = (+ 2{,}22^0 . 100) : (1{,}482 . 1{,}00) = + 149{,}5^0$; $[M]_D^{20} = + 425{,}7^0$.

Zur Gewinnung der freien Base wird das Camphersulfonat in wenig Pyridin gelöst und viel Wasser zugegeben. Die d-Base krystallisiert in Formen, die denen der racem. Base sehr ähnlich sind und schmilzt bei 242,5—243° (korr.). Durch Vermischen von d- und l-Base im entgegengesetzten Verhältnis der $[\alpha]_D$-Werte gelangten wir zur racem. Base vom Schmelzpunkt und Misch-Schmelzp. 193° zurück.

3,227 mg Subst. (d-Base): 0,287 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{20}H_{16}N_2$ Ber. N 9,87 Gef. N 9,90.

Für das Drehungsvermögen der d-Base fanden wir unter verschiedenen Bedingungen:

$[\alpha]_D^{19} = (-0{,}46^0 . 100) : (1{,}329 . 0{,}75) = -46^0$ (in 2n-HCl).

$[\alpha]_D^{19} = (-0{,}56^0 . 100) : (2{,}146 . 0{,}75) = -35^0$ (in n/1-HCl).

$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}15^0 . 100) : (0{,}650 . 0{,}75) = -30^0$ (in n/1-HCl).

$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}39^0 . 100) : (1{,}402 . 1{,}00) = -28^0$ (in n/1-HCl).

$[\alpha]_D^{21} = (+0{,}21^0 . 100) : (1{,}014 . 1{,}00) = +21^0$ (in Eisessig).

$[\alpha]_D^{19} = (+0{,}76^0 . 100) : (0{,}825 . 0{,}50) = +183{,}8^0$ (in Benzol).

$[\alpha]_D^{21} = (+5{,}51^0 . 100) : (3{,}820 . 1{,}00) = +144{,}5^0$ (in Pyridin).

$[\alpha]_D^{20} = (+2{,}22^0 . 100) : (1{,}482 . 1{,}00) = +149{,}5^0$ (in Pyridin).

Die l-Base wird durch Eindampfen der Mutterlaugen zur Trockene, Lösen des Rückstandes in Pyridin und Fällen mit Wasser gewonnen. Man wäscht mit wenig heißem Alkohol, löst in verdünnter Salzsäure, wobei etwas harzige Substanz ungelöst bleibt, und fällt mit Ammoniak. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das l-2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl wie der Antipode bei 243°.

$[\alpha]_D^{18} = (+ 0{,}90^0 . 100) : (1{,}923 . 1{,}00) = + 46{,}8^0$ (in 2n-HCl).

Digitized by Google

Kondensation der Diamine mit Benzil.

6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl. 0,8 g d,l-Base wurden mit der gleichen Menge Benzil in einem dickwandigen Reagenzglas 15—20 Min. im Graphitbad auf 180—200° erhitzt. Bei etwa 100° schmolz das Gemisch zu einer hell orangeroten, klaren Flüssigkeit, die gegen 180° zu schäumen begann und Wasserdampf abgab. Nach dem Erkalten wurde durch Verreiben mit wenig Eisessig zur Krystallisation gebracht und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Das Kondensationsprodukt schmilzt bei 213° (korr.). Es besteht aus hell schwefelgelben, glänzenden, beiderseitig zugespitzten flachen Prismen mit schiefer Auslöschung.

Zur Analyse wurde 5 Stunden bei 110° und 14 mm getrocknet.

3,718 mg Subst.: 11,75 mg CO_2 und 1,88 mg H_2O. — 3,922 mg Subst.: 0,263 ccm N (20°, 727 mm). — 0,395 mg Subst. in 4,860 mg Campher: $\Delta = 8{,}3°$.

$C_{38}H_{32}N_2$	Ber.	C 87,00	H 5,74	N 7,26	Mol.-Gew.	386,2
	Gef.	„ 86,19	„ 5,66	„ 7,47	„	391,5.

Bei der Analyse nach Th. Zerewitinoff lieferten 0,0577 g Subst.: 0,0 ccm Methan, während 1 aktives H-Atom 6,15 ccm entsprochen hätte.

Das Kondensationsprodukt aus d,l-6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl und Benzil löst sich sehr leicht in Pyridin, auch in Chloroform. Aus Eisessig und Essigsäureanhydrid läßt es sich vorzüglich umkrystallisieren. In Alkohol, Benzol und Äther ist die Löslichkeit sehr gering. Wässerige Säuren und Alkalien nehmen nichts auf. Aus der tiefgelben Lösung in konz. H_2SO_4 fällt die Substanz auf Wasserzusatz unverändert aus.

Hydrolyse. 0,404 g des Kondensationsproduktes aus d,l-6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl wurden im zugeschmolzenen Rohr mit 20 ccm 20-proc. Salzsäure 7 Stunden im Xyloldampf erhitzt. Die Substanz schwimmt zunächst unverändert an der Oberfläche, allmählich verwandelt sie sich in teerige Produkte. Es gelang nicht daraus Benzil zu isolieren. Aus dem Filtrat konnten jedoch durch Zusatz von Ammoniak 0,13 g Diamino-ditolyl (56-Proc. d. Th.) rein weiß vom Schmelzp. 133° zurückgewonnen werden.

2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl. 1. 1,15 g d,l-Base wurden mit 1 g Benzil, wie beim Ditolyl beschrieben, kondensiert. Bei etwa 150° entstand eine tief orangerote Schmelze,

Digitized by Google

die gegen 200° unter Abgabe von Wasserdampf zu schäumen begann. Durch Verreiben mit etwas Eisessig wurde zur Krystallisation gebracht (1 g vom Schmelzpunkt etwa 250°) und zur Analyse der Reihe nach aus Benzol-Ligroin, aus Essigsäure-anhydrid und aus Eisessig umkrystallisiert. Die Substanz ist tiefer gelb gefärbt als das Kondensationsprodukt des Diamino-ditolyls und stellt beiderseitig zugespitzte Prismen mit symmetrischer Auslöschung dar.

4,021 mg Subst.: 0,231 ccm N (20°, 722 mm). — 0,514 mg Subst. in 5,655 mg Campher: $\Delta = 7{,}0°$.

$C_{34}H_{22}N_2$	Ber.	N 6,12	Mol.-Gew.	458
	Gef.	„ 6,36	„	518.

Nach Th. Zerewitinoff lieferten 0,0717 g Subst. 0,0 ccm Methan (ber. für 1 aktives H-Atom 5,55 ccm).

Der Schmelzpunkt liegt bei 275,5° (korr.), doch entsteht bei dieser Temperatur nur eine trübe Schmelze, die erst bei 291,5° (korr.) plötzlich klar wird. Durch Abkühlen der Schmelze und abermaliges Erhitzen läßt sich der zweite Schmelzpunkt beliebig oft reproduzieren. Die Substanz ist in Pyridin und Chloroform sehr leicht, in Äther und Benzol schwer, in Alkohol, Aceton und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Zum Umkrystallisieren sind Eisessig und Essigsäure-anhydrid sehr gut geeignet. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist tiefrot und absorbiert von etwa 550 $\mu\mu$ an kontinuierlich; durch Oxydationsmittel wie Ferrichlorid und Kaliumbichromat wird kein Farbumschlag bewirkt. Durch Wasser wird die Substanz in Form von gelben Flocken unverändert ausgefällt.

2. 0,72 g l-Diamino-dinaphtyl wurden mit 0,65 g Benzil verschmolzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Essigsäure-anhydrid schmolz das Kondensationsprodukt bei 281°.

$[\alpha]_D^{19} = (+ 15{,}53° . 100) : (1{,}886 . 1{,}00) = + 823{,}4°$ (in Pyridin).

In einem weiteren Versuch mit 0,354 g l-Diamin und 0,3 g Benzil wurde ein Drehungsvermögen

$[\alpha]_D^{20} = (+ 1{,}04° . 100) : (0{,}186 . 1{,}00) = + 559{,}0°$ (in Pyridin)

erreicht. Dieses bei 275° schmelzende Präparat diente auch zur Analyse.

Digitized by Google

3,075 mg Subst.: 10,07 mg CO_2 und 1,375 mg H_2O. — 4,340 mg Subst.: 0,254 ccm N (22,5°, 705 mm).

$C_{34}H_{22}N_2$	Ber.	C 89,04	H 4,84	N 6,12
	Gef.	„ 89,31	„ 5,01	„ 6,27.

0,1063 g Subst. gaben nach Th. Zerewitinoff 0,10 ccm Methan (ber. für 1 aktives H-Atom 8,35 ccm).

3. 0,8 g d-Diamino-dinaphtyl wurden mit Benzil kondensiert und das Reaktionsprodukt abwechselnd aus Eisessig und aus Essigsäure-anhydrid fraktioniert umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 295° konstant. Für diese optisch reine Substanz fanden wir:

$[\alpha]_D^{21} = (-2{,}08° \cdot 100) : (0{,}110 \cdot 1{,}00) = -1890°$ (in Pyridin).

$[\alpha]_D^{21} = (-7{,}41° \cdot 100) : (0{,}388 \cdot 1{,}00) = -1910°$ (in Pyridin).

Ein optisch nicht ganz reines Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 292° ergab:

$[\alpha]_D^{21} = (-3{,}59° \cdot 100) : (0{,}2015 \cdot 1{,}00) = -1730°$ (in Pyridin).

$[\alpha]_D^{21} = (-2{,}57° \cdot 100) : (0{,}143 \cdot 1{,}00) = -1800°$ (in Chloroform).

$[\alpha]_D^{21} = (-0{,}62° \cdot 100) : (0{,}044 \cdot 1{,}00) = -1410°$ (in Eisessig).

$[\alpha]_D^{9} = (-0{,}54° \cdot 100) : (0{,}033 \cdot 0{,}50) = -3270°$ (in H_2SO_4).

Nach diesen Zahlen ist der Einfluß des Lösungsmittels — konz. Schwefelsäure ausgenommen — auf die Drehung nicht sehr bedeutend. Ein aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch Fällen mit Wasser zurückgewonnenes Produkt zeigte nahezu unverändertes Drehungsvermögen.

Hydrolyse. 0,24 g d-Kondensationsprodukt vom Schmelzp. 295° wurden mit 10 ccm 20-proc. Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 138° erhitzt (Xyloldampf). Die von Harz abfiltrierte Lösung war linksdrehend ($\alpha_D = -0{,}02°$ im 1 dm-Rohr). Durch Ammoniak wurden daraus 0,0218 g (13,5-Proc. d. Th.) d-Diamino-dinaphtyl vom Schmelzp. 206—216° (Mischschmelzp.) ausgefällt.

$[\alpha]_D^{21} = (+0{,}16° \cdot 8) : (0{,}0218 \cdot 1{,}00) = +59°$ (in Benzol).

4. d-2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl wurde mit der molekularen Menge Dinitrobenzil kondensiert. Bei 150° entstand eine tief blutrote Schmelze. Nach dem Erstarren wurde aus Eisessig umkrystallisiert.

Schmelzp. 335°.

$[\alpha]_D^{21} = (-0{,}58° \cdot 100) : (0{,}072 \cdot 0{,}50) = -1611°$ (in Pyridin).

Die optische Reinheit dieser Substanz ist nicht erwiesen.

Digitized by Google

Dibenzal-Verbindung des d-2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyls.

0,3 g d-Base wurden mit 1 ccm Benzaldehyd in 20 ccm Alkohol[1]) 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten krystallisierte die Dibenzalverbindung in strohgelben, vierseitigen, abgeschrägten Plättchen von gerader Auslöschung. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 146° (korr.). In Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin und Benzol ist die Substanz sehr leicht, in Eisessig und Essigsäure-anhydrid mäßig, in Äther und Ligroin recht schwer löslich. Verdünnte Salzsäure löst auch in der Hitze gar nichts, konz. H_2SO_4 löst mit intensiv gelber Farbe.

3,861 mg Subst.: 0,220 ccm N (21°, 721 mm).

$C_{34}H_{24}N_2$ Ber. N 6,10 Gef. N 6,28.

$[\alpha]_D^{21°} = (+ 0{,}89° . 100) : (0{,}695 . 1{,}00) = + 129°$ (in Pyridin).

$[\alpha]_D^{21°} = (- 0{,}08° . 100) : (0{,}063 . 1{,}00) = - 130°$ (in H_2SO_4).

Katalytische Hydrierungen.

l-Diacetyl-2,2'-diamino-1,1'-dinaphtyl. l-2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl vom Schmelzp. 227° und $[\alpha]_D = - 120°$ (in Benzol)[2]) wurde mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin acetyliert. Die Acetylverbindung schmolz bei 237° und zeigte

$[\alpha]_D^{21} = (+ 0{,}57° . 100) : (0{,}376 . 1{,}00) = + 151{,}6°$ (in Eisessig).

0,0528 g dieser Substanz wurden in 20 ccm Eisessig (puriss.) mit 28,4 mg Platinoxyd und Wasserstoff geschüttelt. Nach 30 Min. wurden weitere 33,4 mg $PtO_2 . H_2O$ zugegeben. In $3^1/_2$ Stunden waren insgesamt 44 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen, wovon nach Kontrollversuchen für den Katalysator allein 19 ccm abzuziehen waren. Die von der Substanz aufgenommene H_2-Menge (25 ccm) entspricht 78-Proc. des für die Perhydrierung beider Naphtalinkerne berechneten Wasserstoffverbrauchs.

---

[1]) Unter diesen Bedingungen hat P. Jacobson, A. 427, 142 (1922) und zwar S. 197, die Kondensation der dl-Base mit Anisaldehyd vorgenommen.

[2]) Die optisch reine Substanz dreht ± 184°.

Digitized by Google

Die Eisessiglösung drehte vor Beginn der Hydrierung + 0,40° im 1 dm-Rohr. Am Ende des Versuchs war die Lösung inaktiv. Auch nachdem im Vakuum von 20 ccm auf 5 ccm eingeengt war, ließ die hydrierte Lösung kein Drehungsvermögen erkennen.

In einem Versuch mit 0,3134 g d-Diacetyl-diamino-dinaphtyl + 0,4289 g Platinoxyd in 20 ccm Eisessig (Anfangsdrehung $\alpha_D = -0{,}72°$ im 0,5 dm-Rohr) ging die optische Aktivität im Laufe der Hydrierung (8 Stunden) ebenfalls verloren.

Kondensationsprodukt aus Benzil und d-Diamino-dinaphtyl. 0,071 g Substanz vom Schmelzp. 292° und $[\alpha]_D = -1520°$ (in Eisessig), wurden in 30 ccm Eisessig (puriss.) mit 0,020 g $PtO_2.H_2O$ hydriert. Nach 130 Min. waren 47 ccm Wasserstoff (52 ccm bei 19° und 720 mm) verbraucht, wovon 7 ccm für das Platinoxyd in Abzug zu bringen waren. Auf den Ringkörper entfielen somit 40 ccm (ber. für 24 H-Atome 44 ccm). Nach dem Abfiltrieren des Platins war im 1 dm-Rohr $\alpha_D = 0{,}00°$, wärend die Lösung vor der Hydrierung $\alpha_D = 3{,}59°$ gezeigt hatte.

0,74 g Substanz vom Schmelzp. 295° wurden in 100 ccm Eisessig (puriss.) aufgeschlämmt. Bei der Hydrierung mit 0,16 g Platinoxyd gingen die noch ungelösten Krystalle sehr rasch in Lösung. Nach 12 Stunden stand die Wasserstoffaufnahme bei 512 ccm (0°, 760 mm) still. Nach Abzug von 54 ccm für den Katalysator verbleiben 458 ccm für die angewandte Substanz statt 434 ccm, die sich für 24 H-Atome berechnen. Die vom Platin abfiltrierte, braunstichige gelbe Lösung war im 1 dm-Rohr optisch inaktiv ($\alpha_D = \pm 0{,}02°$), während zu Versuchsbeginn, wenn alles in Lösung gewesen wäre, der Drehungswinkel etwa − 12,8° betragen hätte.

Racemisierungsversuche.

0,216 g d-Diamino-dinaphtyl wurden in 10 ccm n-Salzsäure gelöst ($\alpha_D = -0{,}50°$ im 1 dm-Rohr) und im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 136° erhitzt. Von dem entstandenen dunkeln Öl wurde abfiltriert. Der Drehwert

Digitized by Google

des Filtrats war auf 0,10° gefallen. Daraus ließen sich 0,0152 g Diamin vom Schmelzp. 228° zurückgewinnen. Das dunkle Öl wurde mit dem in einem zweiten, analogen Versuch erhaltenen vereinigt. Es erstarrte nach einigen Tagen. Aus der Lösung in heißem Benzol fiel auf Zusatz von Pikrinsäure das Naphtocarbazol-pikrat aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol stahlblau glänzende Nadeln vom Schmelzp. 221° bildete. Die Ausbeute betrug 15 Proc. d. Th. Aus der Lösung des Pikrats in Alkohol wurde durch verdünntes Ammoniak das freie Naphtocarbazol abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 157°.

4,358 mg Subst.: 0,210 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{20}H_{13}N$ Ber. N 5,25 Gef. N 5,33.

Die Lösung von 60 mg dieser Substanz in 2 ccm Alkohol ließ im 0,75 dm-Rohr kein Drehungsvermögen erkennen. Unter Annahme eines maximalen Ablesungsfehlers von $\pm 0{,}02°$ ergibt sich, daß das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D < \pm 1°$ sein muß.

Azo-körper aus diazotiertem d-Diamino-dinaphtyl und Resorcin.

Beim Diazotieren von d-2,2′-Diamino-1,1′-dinaphtyl in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit entsteht in Übereinstimmung mit der Angabe von P. Jacobson für die dl-Base eine golbgelbe Diazoniumsalzlösung. Mit einer sodaalkalischen Lösung von Resorcin bildet sich allmählich ein tiefroter Azo-farbstoff, den man durch verdünnte Salzsäure ausfällt und aus Alkohol in schönen doppelbrechenden Nadeln erhält (Auslöschung parallel zur Nadelachse).

Der optisch aktive Azofarbstoff ist in Pyridin sehr leicht, in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Eisessig gut, in Benzol und Chloroform schwer löslich. Von 2n-Sodalösung wird er nicht aufgenommen, wohl aber von 2n-NaOH.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzt er sich unter Dunkelfärbung bei etwa 300°.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens diente eine Lösung in Pyridin:

Digitized by Google

$[\alpha]^{20}_{6563} = (-1{,}89^0 \cdot 100) : (0{,}109 \cdot 1{,}00) = -1730^0$

$[\alpha]^{20}_{5893} = (-3{,}52^0 \cdot 100) : (0{,}109 \cdot 1{,}00) = -3230^0$

Für $[M]^{20}_D$ berechnet sich daraus der Wert -16990^0.

2,218 mg Subst.: 0,208 ccm N (21,5°, 765 mm).

$C_{32}H_{28}O_4N_4$ Ber. N 10,64 Gef. N 10,77.

Rotations-dispersionen.

Für eine Reihe von Verbindungen, die in dieser Abhandlung beschrieben sind, wurde die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Wellenlänge des Lichts bestimmt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Wellenlänge in Å	6563	5893	5463	4861
1. d-2,2′-Diamino-1,1′-dinaphtyl in Pyridin.				
α^{20}	+1,65	+2,22	+3,10	+5,5
$[\alpha]^{20} = (\alpha \cdot 100) : (1{,}482 \cdot 1{,}00)$	111	150	209	370
$[M]^{20} = ([\alpha] \cdot 284{,}2) : (100)$	316	426	594	1050
$K_m \cdot 10^{-12}$	0,89	0,84	0,88	0,91
2. Dasselbe in Benzol.				
α^{19}	+0,51	+0,76	+0,91	+1,75
$[\alpha]^{19} = (\alpha \cdot 100) : (0{,}827 \cdot 0{,}50)$	123	184	220	423
$[M]^{19} = ([\alpha] \cdot 284{,}2) : (100)$	351	522	625	1200
$K_m \cdot 10^{-12}$	0,98	1,02	0,92	1,02
3. d-2,2′-Diamino-1,1′-dinaphtyl-d-Camphersulfonat in Pyridin.				
α^{19}	+2,82	+4,20	+5,74	+9,8
$[\alpha]^{19} = (\alpha \cdot 100) : (4{,}489 \cdot 1{,}00)$	62,8	93,6	127,9	218
$[M]^{19} = ([\alpha] \cdot 526{,}3) : (100)$	324,3	478,5	665,5	1130
$K_m \cdot 10^{-12}$	0,89	0,91	0,94	0,87
4. Kond.-produkt aus d-Diamino-dinaphtyl + Dinitrobenzil in Pyridin.				
α^{16}	−5,01	−7,40	−10,34	−19,49
$[\alpha]^{16} = (\alpha \cdot 100) : (0{,}396 \cdot 1{,}00)$	1250	1870	2610	4923
$[M]^{16} = ([\alpha] \cdot 458{,}2) : (100)$	5750	8560	11960	22550
$K_m \cdot 10^{-12}$	1,57	1,54	1,49	1,56
5. Dibenzalverb. des d-Diaminodinaphtyls in Pyridin.				
α^{20}	+0,57	+0,89	+1,34	+2,27
$[\alpha]^{20} = (\alpha \cdot 100) : (0{,}695 \cdot 1{,}00)$	82	128	193	327
$[M]^{20} = ([\alpha] \cdot 460{,}2) : (100)$	378	589	888	1503
$K_m \cdot 10^{-12}$	0,98	1,03	1,05	0,96

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Wellenlänge in Å	6563	5993	5463	4861
6. Kond.-produkt aus d-Diamino-dinaphtyl + Dinitrobenzil in Pyridin[1]).				
α^{21}	−0,40	−0,58	−0,95	−2,0
$[\alpha]^{21} = (\alpha.100):(0{,}072.0{,}50)$.	1100	1650	2640	5600
$[M]^{21} = ([\alpha].548{,}2):(100)$ . .	6100	9040	14500	30500
$K_m.10^{-12}$	1,45	1,40	1,53	1,34
7. Kond.-produkt aus d-Diaminodinaphtyl + Benzil in H_2SO_4.[2])				
α^{19}	−0,28	−0,54	—	—
$[\alpha]^{19} = (\alpha.100):(0{,}0254.0{,}50)$.	1920	3610	—	—
$[M]^{19} = ([\alpha].458{,}2):(100)$ . .	8800	16600	—	—
$K_m.10^{-12}$	1,52	1,49	—	—

Substanz	$K_m.10^{-12}$	λ_0 (Å)
1. d-Diamino-dinaphtyl (in Pyridin) . .	0,88	3850
2. d-Diamino-dinaphtyl (in Benzol) . . .	0,99	3890
3. Camphersulfonat (in Pyridin)	0,90	3960
4. Kond.-produkt aus d-Diamino-dinaphtyl + Benzil (in Pyridin)	1,54	4090
5. Dibenzal-d-diamino-dinaphtyl (in Pyridin)	1,01	4170
6. Kond.-produkt aus d-Diamino-dinaphtyl + Dinitrobenzil (in Pyridin)	1,43	4430
7. Kond.-produkt aus d-Diamino-dinaphtyl + Benzil (in H_2SO_4)	1,51	5070

Für die Ringkörper (Nr. 4, 6 und 7) ist $K_m = (\lambda^2 - \lambda_0^2).[M]$ erheblich größer als für die offenen Dinaphtyl-derivate. Die λ_0-Werte verschieben sich, wie zu erwarten, mit Vertiefung der Farbe, nach dem sichtbaren Teil des Spektrums.

[1]) Nicht optisch rein. [2]) Tiefrote Lösung.

(Abgeschlossen am 30. April 1929.)

Digitized by Google

Über einige neue Abkömmlinge des Triphenylmethans;

von *Heinrich Wieland* und *Hellmut Kloss.*

[Aus dem chem. Laboratorium der Bayr. Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingelaufen am 25. März 1929.)

I.

Die Frage, in welcher Weise die Haftfestigkeit der Triphenylmethyl-Gruppe von der Natur der mit ihr verbundenen Reste abhängt, ist zwar an ziemlich zahlreichen Resten experimentell bearbeitet, nicht aber in der Ausführlichkeit, die man bei ihrer Bedeutung für die Theorie der organischen Radikale erwarten sollte. So fehlt es uns an Erfahrung darüber, welchen Einfluß die benachbarte Acetylengruppe auf die Bindungsverhältnisse des Methan-Kohlenstoffatoms ausübt. Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Struktur

$$(C_6H_5)_3C—C\equiv C—R$$

sind bisher nicht bekannt. Eine einfache Reaktion läßt ihre Zugänglichkeit erwarten, nämlich die Umsetzung des von Jositsch entdeckten Halogen-magnesium-acetylens mit Triphenyl-chlormethan.

Wenn man Acetylen selbst oder ein halbseitig substituiertes Derivat dieses Kohlenwasserstoffs mit einer aliphatischen Grignardverbindung umsetzt, wird, in gleicher Weise wie bei der Zerewitinoffschen analytischen Reaktion, Alkan frei und das H-Atom am Acetylen durch MgHal ersetzt. So reagieren z. B. Acetylen und Phenylacetylen mit Magnesium-methylbromid nach den Gleichungen:

$$HC\equiv CH + 2\,H_3C\cdot Mg\cdot Br \longrightarrow BrMg\cdot C\equiv C\cdot MgBr + 2\,CH_4$$

$$C_6H_5\cdot C\equiv CH + H_3C\cdot MgBr \longrightarrow C_6H_5\cdot C\equiv C\cdot MgBr + CH_4.$$

Bei der Umsetzung der beiden formulierten metallorga-

Digitized by Google

nischen Acetylenverbindungen mit Triphenyl-chlormethan lag folgender Reaktionsverlauf sehr nahe:

$$Br \cdot Mg \cdot C{\equiv}C \cdot Mg \cdot Br + 2(C_6H_5)_3C \cdot Cl \longrightarrow$$
$$I\ (C_6H_5)_3C{-}C{\equiv}C{-}C(C_6H_5)_3 + 2\,MgClBr$$

$$C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot Mg \cdot Br + (C_6H_5)_3CCl \longrightarrow II\ C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot C(C_6H_5)_3 + MgClBr.$$

Ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Bis-triphenylmethyl-acetylens oder Hexaphenylbutins (I) entsteht in der Tat bei der Ausführung der Reaktion. Man erhält nach dem Zusammenbringen der Komponenten ein intensiv violett gefärbtes, Mg-haltiges Primärprodukt, das bei der Zersetzung mit Wasser die Farbe verliert. Man kann dann in einer Ausbeute von 20—25% der Theorie den erwarteten Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{30}$ isolieren. Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigte diese Formel.

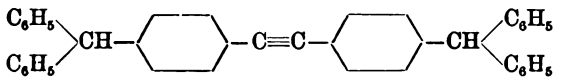
Wenn man von dem Gedanken ausgeht, daß schon der Wasserstoff im Acetylen in gespannter, endothermischer Bindung haftet, so ergibt sich die Folgerung, daß auch die Haftfestigkeit der beiden Triphenylmethyl-Reste sehr schwach sein müsse. Dies ist aber keineswegs der Fall. Der neue Kohlenwasserstoff ist vielmehr von außerordentlicher Beständigkeit. Er schmilzt bei 260° ohne jede Färbung und Zersetzung, läßt sich weder durch erregten Wasserstoff hydrieren noch durch Permanganat in siedendem Aceton oxydieren und reagiert weder mit Ozon noch mit Brom. Er erinnert in mancher Hinsicht an Tetraphenylmethan und kann wie dieses durch rauchende Salpetersäure an jedem Benzolkern nitriert werden. In dieser Tatsache finden wir den einzigen experimentellen Hinweis auf die Richtigkeit der aus der Bildung abzuleitenden Strukturformel (I), an Stelle deren übrigens auch kaum eine andere diskutiert werden kann.

Betrachtet man sie als die zutreffende, so kann die unerhörte Stabilität des Kohlenwasserstoffs ihre Erklärung nur in der Vorstellung finden, daß in dem Molekül ein innerer Ausgleich zwischen der dreifachen Bindung und der Nebenvalenz der benachbarten Benzolkerne sich vollzogen

Digitized by Google

hat. Die Verhältnisse erinnern an die Inaktivierung der Kohlenstoff-Doppelbindung im Tetraphenyl-äthylen durch die ihr allerdings näher stehenden vier Phenylgruppen.

Wenn wir die aus der Entstehung des Kohlenwasserstoffs sich ergebende Formel (I) einer anderen, wie sie sich aus einer Umlagerung des Primärprodukts gemäß (III) ableiten ließe, vorziehen, so tun wir dies einmal wegen des symmetrischen Verlaufs der Nitrierung, zum anderen, weil die an den beiden freien H-Atomen zu erwartende Oxydation sich nicht erreichen ließ.

III 

Auch wäre nicht recht verständlich die völlige Erfolglosigkeit der katalytischen Wasserstoffanlagerung.

Die violette Färbung, von der oben die Rede war, offenbar eine Halochromie-Erscheinung, läßt sich mit dem isolierten Kohlenwasserstoff nicht reproduzieren; bei der geringen Ausbeute, in der dieser entsteht, ist auch keineswegs sicher, daß sie mit seiner Bildung im Zusammenhang steht. Man wird dieser, vielleicht recht interessanten Seite der Untersuchung noch weiter nachzugehen haben.

Die Bildung des Reaktionsprodukts aus Phenylacetylenmagnesiumbromid und Triphenyl-chlormethan (II) ist ebenfalls mit dem Auftreten einer intensiven grünblauen Färbung verbunden.

Dieses *Triphenylmethyl-phenyl-acetylen* oder *Tetraphenylpropin* entsteht zu 60—70 Proc. der Theorie und zeigt in seinen Eigenschaften eine weitgehende Analogie zu dem vorher behandelten Kohlenwasserstoff. Kaliumpermanganat, Chromsäure und Ozon greifen nicht an, mit rauchender Salpetersäure werden 4 Nitrogruppen eingeführt, zum Unterschied gegenüber dem Hexaphenylbutin gelingt jedoch hier, wenn auch langsam, die katalytische Hydrierung.

Die Ergebnisse sind vervollständigt worden durch Darstellung der den beschriebenen entsprechenden *p-Tolyl-Derivate*, von denen allerdings die Hexa-Verbindung (gemäß I)

Digitized by Google

nicht krystallisiert erhalten wurde. Eigenschaften und Verhalten bestätigten das in der einfachen Reihe Festgestellte. Erwähnenswert ist nur, daß die oben angeführten Farberscheinungen in der Tolylreihe ausblieben.

In der Erwartung, daß die Bindungsverhältnisse sich durch Zwischenschaltung von CH_2 zwischen Acetylen und Triphenylmethyl-Rest ändern könnten, versuchte man Triphenylchloräthan mit den Acetylen-magnesium-Verbindungen umzusetzen zu

$(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_3$ und $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_3$.

Jedoch scheiterten diese Versuche an der geringen Reaktionsfähigkeit des Chlors, das sich nicht zur Abspaltung herbeiließ.

Dagegen reagiert Diphenyl-chlormethan in der gleichen Weise wie Triphenyl-chlormethan. Das von Brand[1]) auf anderem Weg (durch Enthalogenierung von Diphenyltrichloräthan) zuerst dargestellte 1,1,4,4-*Tetraphenylbutin* (IV) ist auf diesem Weg leicht zugänglich.

IV $(C_6H_5)_2CH \cdot C \equiv C \cdot CH(C_6H_5)_2$ V $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH(C_6H_5)_2$

Die gegenüber I unvollständige Blockierung der Kette läßt diesem Kohlenwasserstoff eine ausgesprochene Reaktionsfähigkeit, die bereits Brand festgestellt hat. Wir beobachteten sie bei der katalytischen Hydrierung von Tetraphenyl-butin zu Tetraphenyl-butan.

Der Kohlenwasserstoff V, das 1,1,3-*Triphenyl-propin*, wurde als Produkt der Umsetzung von Phenylacetylenmagnesiumbromid und Diphenyl-chlormethan erhalten und auch zum gesättigten Kohlenwasserstoff hydriert. Diesen haben wir auch aus dem Carbinol von V, aus VII, das Nef[2]) aus Phenylacetylen-natrium und Benzophenon erhalten hat, durch Reduktion mit HJ und Phosphor dargestellt.

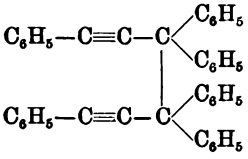
Vorher war versucht worden, zum Beweis der Konstitution von V, diesen Kohlenwasserstoff zum Nefschen

---

[1]) B. 54, 1987—2021 (1921).
[2]) A. 308, 282 (1899).

Digitized by Google

Carbinol zu oxydieren. Statt des Carbinols entstand jedoch infolge Herausnahme des tertiären Wasserstoffs der aus 2 Mol. zusammengefügte Di-acetylen-Kohlenwasserstoff $C_{42}H_{30}$ (VI).

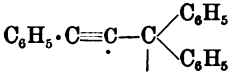
VI 

VII $C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$

VIII $C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot CCl(C_6H_5)_2$

Dieses 1,3,3,4,4,6-Hexaphenyl-hexadiin hat schon Moureu[1]) aus dem Chlorid VIII mit Eisenpulver und Eisessig gewonnen. Viel leichter konnten wir das Nefsche Carbinol (VII) mit dem zuerst von Conant für derartige Zwecke gebrauchten Titantrichlorid zu VI reduzieren.

Das Hexaphenyl-hexadiin (VI) ist von Interesse für die Frage, ob der Phenylacetylen-Rest die Bindekraft eines C-Atoms in gleicher Weise beansprucht wie Phenyl. VI steht nämlich zum Hexaphenyl-äthan in der Beziehung, daß in diesem Kohlenwasserstoff 2 Phenyle symmetrisch durch Phenyl-äthinyl, den Rest des Phenylacetylens, ersetzt sind. Wenn man die erhobene Frage bejahen kann, so muß VI das Vermögen zeigen, in die Radikale *Diphenyl-phenyläthinyl-methyl* (IX) zu dissoziieren. Die Lösungen von Hexaphenyl-hexadiin

IX 

sind bei Temperaturen unterhalb 100° vollkommen farblos, aber die intensive Rotfärbung der Schmelze (Schmelzp. 174°) deutet bereits eine Dissoziation an. In der Tat läßt sich beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs in Lösungsmitteln von genügend hohem Siedepunkt das Dissoziationsvermögen der Substanz sehr schön erkennen, z. B. in Xylol oder Naphtalin. Man erhält in der siedenden Lösung eine intensiv orangerote Färbung, die beim Erkalten langsam zurückgeht und durch Erhitzen von neuem hervorgerufen werden kann. Das

[1]) Bl. 41, 56 (1927).

Digitized by Google

Radikal verhält sich in doppelter Hinsicht anders als das ihm ähnlich gebaute Triphenylmethyl:

1. Es ist beständig gegen Sauerstoff, so daß der Dissoziationsversuch ohne Luftausschluß demonstriert werden kann.

2. Die Geschwindigkeit, mit der sich das freie Radikal unterhalb der Dissoziationstemperatur wieder dimerisiert, ist sehr gering. Es dauert mehrere Minuten, bis die kalte rote Lösung sich entfärbt hat. Kühlt man aber die siedende Lösung nur auf etwa 80° ab oder erwärmt man die auf 20° abgekühlte noch rote Lösung wieder bis auf diese Temperatur, so klingt die Farbe rasch ab. Damit kann in *einem* Versuch nicht nur die Erscheinung der Radikal-Dissoziation, sondern gleichzeitig auch der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit [2R (rot) ⟶ R—R (farblos)] sehr anschaulich gezeigt werden.

Für die Valenzbeanspruchung des Phenylacetylen-Restes in der hier untersuchten Kombination führen unsere Beobachtungen zu dem Schluß, daß sie erheblich kleiner ist als die von Phenyl. Ob dabei in VI die beiden Acetylengruppen einen gegenseitigen intramolekularen Ausgleich ihrer chemischen Energie erfahren, mag dahingestellt bleiben.

II.

Bei der auffallenden Reaktionsträgheit des im ersten Kapitel beschriebenen Hexaphenylbutins versuchten wir zur Sicherung der abgeleiteten Struktur den Kohlenwasserstoff auf dem Weg einer übersichtlichen Synthese zu bereiten. Wir wollten das schon mehrfach untersuchte symmetrische Tetraphenyl-dioxybutin (X), das aus Acetylen-magnesiumhalogenid und Benzophenon leicht zugänglich ist, nach Moureu in sein Dichlorid verwandeln und dann dieses mit Phenylmagnesiumbromid zur Umsetzung bringen.

X $(C_6H_5)_2\underset{\cdot}{C}(OH)—C—C—\underset{\cdot}{C}(OH)(C_6H_5)_2$ XI $(C_6H_5)_2 \cdot C=C=C=C(C_6H_5)_2$

Auch hatten wir die Absicht, zu sehen, ob aus dem noch nicht bekannten Dichlorid (X, Cl statt OH) das Chlor

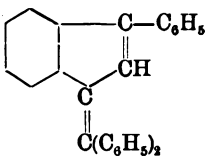
Digitized by Google

durch Metalle unter Bildung eines radikalartigen Kohlenwasserstoffs herausgespalten werde, oder ob dabei das durch die schönen Arbeiten von Brand bekannte Tetraphenylbutatrien (XI) entstünde.

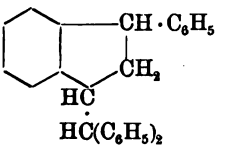
Nach den Beobachtungen, die namentlich Salkind[1]) gemacht hat, die uns aber erst nach Abschluß unserer Versuche bekannt wurden, sind Halogenide von der Art des von uns angestrebten aus den Acetylen-glykolen nicht zu erhalten. Auch uns hat die Umsetzung von X mit PCl_5 in eine nicht gewollte Richtung geführt. Es entstand in guter Ausbeute eine schön krystallisierte, rote, chlorhaltige Verbindung, die ihrer Zusammensetzung nach dadurch entstanden sein mußte, daß von den beiden OH-Gruppen die eine durch Chlor ersetzt war, die andere zusammen mit einem Wasserstoffatom als Wasser das Molekül verlassen hatte.

$$C_{28}H_{20}(OH)_2 \longrightarrow C_{28}H_{19}Cl$$

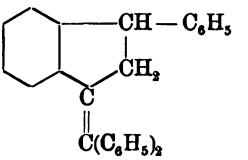
Da von den 20 H-Atomen der 4 Benzolkerne von X in dem roten Cl-Derivat eines fehlt, so muß einer von ihnen in die Reaktion hineingezogen worden sein. Der Umstand, daß bei der Oxydation Benzophenon und o-Benzoylbenzoesäure auftraten, erlaubt die Folgerung, daß das Chloratom nicht in einen Benzolkern eingetreten ist und daß die Kette in o-Stellung in einen der 4 Ringe eingegriffen hat. Durch vorsichtige Reduktion mit HJ ließ sich das Chlor durch H ersetzen. Der gelbe Kohlenwasserstoff, der erhalten wurde, brachte die Lösung der Konstitutionsfrage, da er mit dem von Brand[2]) nach 2 Methoden dargestellten *1-Diphenylmethylen-3-phenyl-inden* (XIII) identisch ist. Damit ist auch die Haftstelle des Chlors gemäß Formel XVII eindeutig gegeben.



XIII



XIV



XV

[1]) B. 61, 2306 (1928).

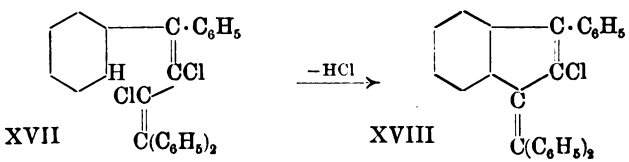
[2]) B. 57, 846 (1924).

Digitized by Google

Durch katalytische Hydrierung wurde das Cl-haltige Indenderivat unter Aufnahme von 3 Mol H_2 in die bereits von Schlenk und Bergmann[1]) beschriebene Tetrahydro-Verbindung XIV übergeführt. Unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen konnte mit HJ und Phosphor ein farbloses Dihydroprodukt von XIII (Schmelzp. 115°) isoliert werden, das durch katalytische Hydrierung in XIV überging. Es ist mit keiner der von Schlenk und Bergmann aufgeführten Dihydroverbindungen der Reihe identisch. Wir glauben, daß ihm Formel XV zukommt.

Die Erklärung der Bildung des roten Chlor-indens — an dem übrigens die stark bathochrome Wirkung des Chlors bemerkenswert ist — ergibt sich aus den Ergebnissen der Arbeit von Salkind[2]), die nach Abschluß dieser Untersuchung erschien. Danach wird die wohl zuerst entstehende 1,4-Dichlor-Verbindung des Butins zum isomeren 2,3-Dichlorbutadien (XVI) umgelagert, das nun unter der kondensierenden Wirkung von PCl_5 unter Abspaltung von HCl den Ringschluß zum Inden (XVII) eingeht.

XVI $(C_6H_5)_2 \cdot C{=}CCl{-}CCl{=}C(C_6H_5)_2$



XVII XVIII

III.

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem intermediären Auftreten von Radikalen bei chemischen Reaktionen, die im hiesigen Laboratorium von mehreren Seiten bearbeitet wird, wurde unser Interesse auf das *Hexaphenyl-aceton* (XVIII) gelenkt, das der eine von uns gemeinsam mit J. Dennstedt[3]) durch thermische Spaltung von Triphenylacetyl-hydrazo-triphenylmethan nicht hatte erhalten können.

$(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot N{=}N \cdot C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3 \cdot C \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_3$ (XVIII) $+ N_2$

[1]) A. **463**, 224 (1928). [2]) B. **61**, 2306 (1928). [3]) A. **452**, 23 (1926).

Digitized by Google

Anstatt des formulierten Reaktionsproduktes entstand Triphenylmethyl und Kohlenoxyd, ein Reaktionsverlauf, den man auf die große Zersetzlichkeit des Radikals Triphenylacetyl zurückführte.

$$(C_6H_5)_3C\cdot CO \longrightarrow (C_6H_5)_3C + CO$$

Darüber, ob Hexaphenylaceton existenzfähig sei und wie es um seine Beständigkeit stehe, sagten diese Versuche nichts aus.

Ohne Kenntnis davon, daß Schlenk sich schon viel früher mit demselben Thema befaßt hatte[1]), versuchten wir das Hexaphenyl-aceton durch Wechselwirkung zwischen Triphenylmethylnatrium und Triphenyl-acetylchlorid synthetisch zu gewinnen.

$$(C_6H_5)_3CNa + ClCO\cdot C(C_6H_5)_3 \xrightarrow{-NaCl} (C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_3$$

Wir erhielten auch ein Keton von der erwarteten Zusammensetzung, das aber, wie sich zeigen wird, mit Hexaphenyl-aceton nicht identisch war. Dieses Keton unterscheidet sich scharf von der bei der gleichen Reaktion von Schlenk erhaltenen Verbindung, deren Beschreibung[1]) uns inzwischen bekannt geworden war und die neuerdings[2]) durch die ausführlichere Publikation ergänzt ist.

Unser Präparat schmilzt ohne Veränderung bei 183—184°, während Schlenk den Schmelzpunkt zu 80—81° angibt. Obwohl wir die Reaktion zwischen Triphenylmethyl-natrium und Triphenyl-acetylchlorid wohl 10—12 mal, teilweise auch unter Abänderung der im experimentellen Teil wiedergegebenen Bedingungen ausgeführt haben, sind wir niemals auf ein Reaktionsprodukt von dem angegebenen niederen Schmelzpunkt gestoßen, der für ein ohne Zersetzung schmelzendes Hexaphenylaceton auffallend tief erscheint, wenn man berücksichtigt, daß *symmetrisches* Tetraphenyl-aceton[3]) bei 134°, Pentaphenyl-aceton[4]) bei 180° schmelzen.

---

[1]) Houben-Weil, Methoden d. org. Chem. Band IV, S. 976 2. Aufl. [2]) A. 464, 10 (1928).

[3]) H. Staudinger, B. 44, 531 (1911); D. Vorländer u. Rack, B. 55, 1125 (1922).

[4]) Wieland, Hintermaier u. Dennstedt A. 452, 22 (1926).

Digitized by Google

In Übereinstimmung mit den Angaben von Schlenk und Bergmann finden auch wir, daß bei der zu behandelnden Reaktion Triphenylmethyl in der Lösung entsteht, aus seiner Natriumverbindung in Freiheit gesetzt durch den Übertritt des Metalls an das gebildete Keton, dessen Ketyl sich auch bei uns, wie bei den genannten Autoren, in schönen tiefroten Krystallen aus der Lösung abscheidet.

Aber es entsteht mehr freies Triphenylmethyl, als dieser Reaktion entspricht. Wir fanden, daß sich aus der Lösung auch bei guter Kühlung ein Gas entwickelt, das als Kohlenoxyd erkannt wurde. Es sind über 5-Proc. der für das eingesetzte Chlorid berechneten Menge.

Diese Beobachtung bildet eine schöne Bestätigung unserer früheren, oben kurz mitgeteilten Erfahrungen über die große Zersetzlichkeit des Radikals Triphenylacetyl, aus dem zweifellos das Kohlenoxyd sich gebildet haben muß, wenn man nicht glauben will, daß es aus intermediär entstandenem Hexaphenylaceton hervorgegangen ist.

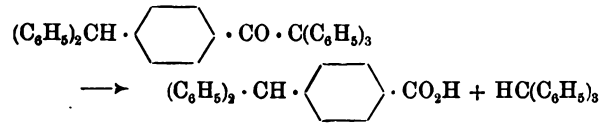
Man wird anzunehmen haben, daß ein Teil des Triphenyl-essigsäurechlorids dem bereits gebildeten Ketyl sein Natrium wegnimmt, derart, daß NaCl, freies Keton und Triphenylacetyl entstehen. Eine gleichartige Reaktion zwischen dem Chlorid und Triphenylmethyl-natrium, die neben der Hauptreaktion, aus der das Keton hervorgeht, parallel laufen müßte, erscheint weniger wahrscheinlich. Wie auch der Verlauf sein mag, in jedem Fall werden auf 1 Mol CO 2 Mole Triphenylmethyl (eines aus dem Chlorid, das andere aus Triphenylmethyl-natrium) auftreten müssen.

Die Struktur des Ketons hat sich auf folgende Weise ermitteln lassen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali kommt es zur Spaltung des Moleküls in *Triphenylmethan* und eine Triphenylmethan-carbonsäure, die mit Triphenylessigsäure nicht identisch ist. Sie wurde mit der p-Carbonsäure des Triphenylmethans identisch befunden. Durch Clemmensen-Reduktion wurde der Kohlenwasserstoff der erwarteten Zusammensetzung $C_{39}H_{32}$ (Schmelzp. 177°) erhalten, der mit dem 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyl-propan von

Digitized by Google

Schlenk[1]) (Schmelzp. 216°) nicht identisch ist. Demnach hat das Keton die Formel XIX.

Es haben sich Triphenylacetyl und Triphenylmethyl nicht am Methankohlenstoff miteinander verbunden, sondern durch eine Ausweichreaktion ist der Säurerest in die p-Stellung eines Benzolkerns gedrängt worden, wie dies auch sonst bisweilen in der Triphenylmethanreihe beobachtet worden ist.

XIX 

Daß das Keton doch mit Hexaphenyl-aceton identisch sei und daß sich erst durch Einwirkung des Alkalis und der Säure (Clemmensen-Reduktion) eine Umlagerung vollziehe, halten wir für wenig wahrscheinlich.

Experimenteller Teil.

I. Hochphenylierte Acetylene.

Hexaphenyl-butin (I).

In die Grignardlösung aus 1,2 g Magnesium und 5,5 g Äthylbromid in 50 ccm Äther leitet man bei Zimmertemperatur gut gereinigtes und über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknetes Acetylen so lange ein, bis sich die Acetylen-magnesium-Verbindung als schweres Öl aus der durch das Verdunsten von Äther stark eingeengten Lösung der Schätzung nach vollständig abgeschieden hat. Der Äther ist während des Prozesses zu erneuern. Nach Beendigung dieser Operation bringt man das Volumen im Kolben auf 50 ccm, kühlt mit Eis gut ab und trägt dann nach und nach unter stetem Schütteln und bei Feuchtigkeitsausschluß 9 g (3 Mol) reinstes Triphenyl-chlormethan ein. Der Inhalt des Kolbens färbt sich nach und nach intensiv violett. Nachdem alles Triphenyl-chlormethan zugesetzt

[1]) A. 394, 183 (1912).

Digitized by Google

ist, schüttelt man noch $^1/_2$ Stunde weiter und läßt über Nacht im Kühlen stehen. Das feste abgeschiedene Produkt hat sich dann noch tiefer gefärbt, auch die Lösung hat diese intensive Farbe. Hierauf zersetzt man unter starker Kühlung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, wobei die Farbe in ein viel weniger tiefes Rot umschlägt. Aus der Ätherlösung scheidet sich sehr bald das Reaktionsprodukt ab, das nach einigem Stehen abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert wird. Schöne farblose Nadeln vom Schmelzp. 260° (ohne Zersetzung, farblose Schmelze). Leicht löslich in Pyridin und Chloroform, schwer in Eisessig, Essigester, Aceton, Äther und kaum in den Alkoholen. Von konz. H_2SO_4 wird der Kohlenwasserstoff nicht aufgenommen. Ausbeute 1—1,5 g. Aus der eingedampften Mutterlauge lassen sich durch Digerieren mit Alkohol nur noch geringe Mengen herausholen.

0,1018 g Subst.: 0,3504 g CO_2, 0,0537 g H_2O. — 10,9, 11,2, 14,3 mg Subst. in 93,1, 119, 128,6 mg Campher: Δ = 9°, 7,8°, 9°.

$C_{40}H_{30}$ (510)	Ber.	C 93,98	H 6,02	M 510
	Gef.	„ 93,88	„ 5,90	„ 520, 482, 494.

Die Beständigkeit gegen Brom, Permanganat, Chromsäure in Eisessig, Ozon, sowie gegenüber Hydrierungsversuchen (Pd-Schwarz, Platinoxyd) wurde bereits erwähnt.

Hexanitro-Derivat. Zur Aufschlämmung von 0,3 g Substanz in wenig Eisessig fügte man ohne Kühlung tropfenweise etwa 0,5 ccm rauchende Salpetersäure, wobei schwache Rotfärbung eintrat. Man erwärmte auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung und fällte dann mit Wasser. Der getrocknete gelbgrüne Niederschlag wurde aus Essigester zu schönen Nadeln von gleicher Farbe umkrystallisiert. Schmelzpunkt $> 300°$.

3,870 mg Subst.: 8,79 mg CO_2, 1,15 mg H_2O. — 3,966 mg Subst.: 0,397 ccm N_2 (21°, 709 mm).

$C_{40}H_{24}(NO_2)_6$ (780)	Ber.	C 61,54	H 3,07	N 10,77
	Gef.	„ 61,95	„ 3,33	„ 10,84.

Digitized by Google

Tetraphenyl-propin (II).

Die aus 3 g Phenyl-acetylen mit der Grignardlösung aus 0,72 g Mg und 3,3 g Äthylbromid in 50 ccm absolutem Äther dargestellte metallorganische Acetylenverbindung wird wie voranstehend beschrieben unter Kühlung mit 5,6 g Triphenyl-chlormethan in Reaktion gebracht. Es bildet sich ein tief grünblauer Niederschlag, der aber nicht in allen Fällen beobachtet wurde. Weitere Behandlung und Verarbeitung wie beschrieben. Nach der Zersetzung des Reaktionsgemisches, bei der die Farbe auch in ein schwaches Rot umschlägt, geht alles in Äther. Der anfangs ölige Rückstand der Ätherlösung wird bald krystallinisch. Man krystallisiert aus Essigester um und erhält in einer Ausbeute von 6—7 g den in der Überschrift bezeichneten Kohlenwasserstoff. Derbe, farblose Prismen vom Schmelzp. 139° (farblose Schmelze).

0,0959 g Subst.: 0,3317 g CO_2, 0,0514 g H_2O. — 8,1, 11,5, 12,3 mg Subst. in 100,3, 107,5, 103,9 mg Campher: Δ = 9,3°, 12,8°, 13,5°.

$C_{27}H_{20}$ (344)	Ber.	C 94,19	H 5,81	M 344
	Gef.	„ 94,33	„ 5,99	„ 337, 334, 350.

Die Verbindung ist gut löslich in Äther, Aceton, Benzol und heißem Essigester, schwerer löslich in Alkohol, Eisessig und Petroläther. Von konz. Schwefelsäure wird sie nicht gelöst. Die chemische Passivität gegen Oxydationsmittel und Brom ist die gleiche wie beim Hexaphenylbutin.

Tetranitro-Derivat. 0,3 g, in 10 ccm reinem Eisessig suspendiert, wurden mit etwa 10 Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt. Intensive Rotfärbung. Bis zur Lösung wurde kurz auf dem Wasserbad erwärmt, dann das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Der getrocknete Niederschlag hinterließ, mit Alkohol digeriert, 30—40 mg einer krystallinischen Substanz, die aus Eisessig in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 182° (unter Zersetzung) krystallisierte.

3,103 mg Subst.: 7,029 mg CO_2, 0,870 mg H_2O. — 4,251 mg Subst.: 0,423 ccm N_2 (21°, 710 mm).

Digitized by Google

$C_{27}H_{16}(NO_2)_4$	Ber.	C 61,83	H 3,05	N 10,71
	Gef.	„ 61,62	„ 3,14	„ 10,51.

Katalytische Hydrierung zu 1,1,1,3-Tetraphenyl-propan.

1 g des Kohlenwasserstoffs wurde in der Schüttelbirne in 50 ccm siedenden Eisessigs gelöst. Dann kühlte man ab, wobei die Hauptmenge der gelösten Substanz wieder ausfiel. Nach Zugabe von 0,1 g Platinoxyd (nach Adams) schüttelte man unter Wasserstoff, bis nach 3 Stunden 115 ccm H_2 (ber. 130 ccm) aufgenommen waren. Aus der filtrierten Lösung — die ausgeschiedenen Krystalle waren im Verlauf der Hydrierung in Lösung gegangen — dampfte man den Eisessig im Vakuum ab, nahm den Rückstand in Äther auf, entsäuerte die Lösung mit Sodalösung und erhielt dann nach der üblichen Behandlung einen öligen Rückstand, der bald krystallisierte. Aus Alkohol farblose Prismen vom Schmelzp. 126°. Ausbeute 0,5 g.

0,0992 g Subst.: 0,3393 g CO_2, 0,0621 g H_2O.

$C_{27}H_{24}$ (348)	Ber.	C 93,11	H 6,89
	Gef.	„ 93,25	„ 7,00.

Mit Palladiumschwarz konnte bei dem Acetylen-Kohlenwasserstoff keine H_2-Aufnahme erreicht werden.

p-Tritolyl-phenylpropin.

Aus der Magnesiumverbindung von Phenyl-acetylen mit p-Tritolyl-chlormethan, in der für das Tetraphenyl-propin beschriebenen Weise. Es tritt keine Färbung auf. Auch bedarf es bei der Umsetzung keiner Kühlung. Der Kohlenwasserstoff schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 141° (farblose Schmelze). Die Ausbeute beträgt 80 Proc. d. Th.

0,0952 g Subst.: 0,3237 g CO_2, 0,0594 g H_2O.

$C_{30}H_{26}$ (386)	Ber.	C 92,80	H 7,20
	Gef.	„ 92,76	„ 6,98.

Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Pyridin, schwer in Alkohol, Eisessig, Petroläther. Nicht in konz. Schwefelsäure.

Gegen Oxydationsmittel ist der Tolyl-Kohlenwasserstoff ebenfalls sehr beständig.

Hydrierung zu 1,1,1-Tri-p-tolyl-3-cyclohexyl-propan.

Unter den gleichen Bedingungen, wie sie für Tetraphenyl-propin beschrieben sind, nimmt die homologe Verbindung viel schneller H_2

Digitized by Google

auf als jene. Nach 2 Stunden waren es für 1 g 275 ccm (für 5 Mol ber. 290 ccm). Der in der beschriebenen Weise isolierte und aus Alkohol umkrystallisierte Kohlenwasserstoff bildet spitze Rhomben vom Schmelzpunkt 126°. Ausbeute 0,6 g.

0,1019 g Subst.: 0,3399 g CO_2, 0,0822 g H_2O.

$C_{30}H_{36}$ (396)	Ber.	C 90,92	H 9,08
	Gef.	„ 90,96	„ 9,02.

Auf Grund des H_2-Verbrauchs und der Analyse nehmen wir an, daß der in der Überschrift bezeichnete Kohlenwasserstoff vorliegt.

Tetraphenyl-butin.

Man stellt sich, wie oben (S. 211) angegeben, 18,5 g Acetylen-dimagnesiumbromid (Überschuß) her und fügt dazu unter starker Kühlung 5 g Diphenyl-chlormethan (2,5 Mol). Nach $^1/_2$stündigem Schütteln wird das anfangs ölige Reaktionsprodukt fest (vorwiegend Mg-Halogenid); man erwärmt nun 2 Stunden auf dem Wasserbad, zersetzt und arbeitet wie üblich auf. Der ölige Rückstand, den man erhält, wird beim Anreiben mit Alkohol fest, man saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 114°. Brand[1]) gibt den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs zu 114—115° an. Ausbeute 40—50 Proc. d. Th.

0,1048 g Subst.: 0,3610 g CO_2, 0,0588 g H_2O.

$C_{28}H_{22}$ (358)	Ber.	C 93,85	H 6,15
	Gef.	„ 93,98	„ 6,28.

Der Kohlenwasserstoff ließ sich in Eisessig mit Pd-Schwarz (0,1 g auf 1 g Subst.) langsam hydrieren zu *Tetraphenyl-butan*, das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 121° krystallisierte, im Einklang mit der Angabe von Valeur.[2])

0,1161 g Subst.: 0,395 g CO_2, 0,0728 g H_2O.

$C_{28}H_{26}$ (362)	Ber.	C 92,82	H 7,18
	Gef.	„ 92,92	„ 7,02.

Zur Identifizierung stellte man den gesättigten Kohlenwasserstoff noch aus dem Tetraphenyl-butin-glykol dar, das man zuerst katalytisch zum gesättigten Glykol[3]) (Schmelzp. 206°) hydrierte. Mit HJ und Phosphor in Eisessig wurde dann ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 120 bis 121° gewonnen, der, mit dem oben erhaltenen gemischt, den Schmelzpunkt hielt.

[1]) Z. El. **16**, 670 (1910). [2]) Bl. [3] **29**, 688 (1903).
[3]) Salkind, Ph. Ch. **104**, 184 (1923).

Digitized by Google

1,1,3-Triphenyl-propin.

Aus 6,7 g Phenylacetylen-magnesiumbromid und 6 g Diphenyl-chlormethan in der mehrfach beschriebenen Weise. Es ist nicht nötig zu kühlen, zur Beendigung der Reaktion erwärmt man 2 Stunden auf dem Wasserbad und arbeitet dann in der üblichen Weise auf. Man erhält aus Petroläther (Siedep. 80—100°) schöne farblose Prismen vom Schmelzp. 79°. Ausbeute 80 Proc. d. Th.

0,1012 g Subst.: 0,3490 g CO_2, 0,0545 g H_2O.

$C_{21}H_{16}$ (268)	Ber.	C 94,03	H 5,97
	Gef.	„ 94,06	„ 6,05.

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer kaltem Petroläther und Eisessig. Wird von konz. Schwefelsäure nicht gelöst.

Hydrierung zu 1,1,3-Triphenyl-propan.

1 g Substanz wurde mit 0,1 g Pd-Schwarz in 50 ccm Eisessig unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 2 Stunden waren 145 ccm (statt ber. 167 ccm) aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt wurde aus Methanol umkrystallisiert. Derbe Prismen vom Schmelzp. 46°.

0,1147 g Subst.: 0,3908 g CO_2, 0,0756 g H_2O.

$C_{21}H_{20}$ (272)	Ber.	C 92,64	H 7,35
	Gef.	„ 92,95	„ 7,38.

Zur Erlangung eines Vergleichspräparates wurde Phenyläthinyl-diphenyl-carbinol mit Pd in Alkohol zu 1,1,3-Triphenyl-propylalkohol-1[1]) (Schmelzp. 88°) hydriert, der dann mit HJ und Phosphor in Eisessig in 60—70-proc. Ausbeute einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 46° lieferte, der, mit einer Probe des oben erhaltenen gemischt, bei der gleichen Temperatur schmolz. Diesen Schmelzpunkt geben auch die unten zitierten Autoren an, die den gesättigten Kohlenwasserstoff aus Triphenyl-propen darstellten.

Die Hydrierung mit Platinoxyd verläuft beim Triphenyl-propin energischer. Es wurden in 2 Stunden bei Gegenwart von 0,1 g Katalysator auf 1 g Substanz in Eisessig 365 ccm H_2 (ber. für 5 H_2 418 ccm) aufgenommen. Das Reaktionsprodukt, das nicht krystallisierte, ging unter 1 mm bei 160—170° Badtemperatur konstant und völlig farblos über. Ausbeute 60 Proc.

0,1101 g Subst.: 0,3666 g CO_2, 0,0903 g H_2O.

$C_{21}H_{26}$ (278)	Ber.	C 90,65	H 9,35
	Gef.	„ 90,85	„ 9,17.

In dem Hydrierungsprodukt dürfte 1-Cyclohexyl-3,3-diphenyl-propan vorliegen.

[1]) Ziegler, Grabbe u. Ulrich, B. 57, 1989 (1924).

Digitized by Google

sym. Di-phenyläthinyl-tetraphenyl-äthan (VI).

3 g Triphenyl-propin werden in 50 ccm vorher durch Kochen über $KMnO_4$ stabil gemachten Acetons gelöst. Dazu fügt man unter Schütteln nach und nach 3 g sehr fein gepulvertes Permanganat und läßt unter häufigem Schütteln 5—6 Stunden stehen. Dann gießt man in Wasser, entfärbt mit schwefliger Säure, äthert aus und erhält, sehr bald aus der Ätherlösung auskrystallisierend, das Dehydrierungsprodukt, das aus einem Gemisch von Essigester und wenig Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute gut 2 g.

0,1133 g Subst.: 0,3921 g CO_2, 0,0576 g H_2O. — 10,3, 10,1, 11,2 mg Subst. in 102,4, 120,2, 93,9 mg Campher: Δ = 7,9°, 6,5°, 9°.[1])

$C_{42}H_{30}$ (534)	Ber.	C 94,38	H 5,62	M 534
	Gef.	„ 94,40	„ 5,69	„ 517, 509, 530.

Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Benzol, Aceton, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin; konz. H_2SO_4 löst nicht oder wenigstens sehr langsam mit gelber Farbe.

Den Schmelzpunkt fanden wir bei 174—175°, während ihn Moureu zu 179° angibt. Diese Differenz hängt vom Tempo des Erhitzens ab, da die Substanz schon gegen 168° sich verfärbt und dann (unter Dissoziation) zu einer roten Schmelze sich verflüssigt. Dieser Punkt wird bei raschem Weitererhitzen erst bei 179° erreicht.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs $C_{42}H_{30}$ aus Phenyläthinyl-diphenyl-carbinol.

Zur Lösung von 3 g des Carbinols[2]) in 25 ccm Alkohol fügt man so lange von einer etwa 2 n $TiCl_3$-Lösung, bis die violette Farbe nach einigen Minuten noch deutlich bestehen bleibt, auch nachdem man auf etwa 60° erwärmt hat. Dann versetzt man mit Äther, schüttelt mit Wasser aus, trocknet mit Na_2SO_4 und engt auf dem Wasserbad ein. Aus dem zurückbleibenden Alkohol krystallisiert das Reaktionsprodukt in schönen Nadeln aus, die nach nochmaliger Reinigung aus Essigester–Alkohol bei 174° zu

[1]) Die Molgewichtsbestimmungen zeigen, daß der Dissoziationsgrad kein hoher sein kann. Die rote Schmelze erstarrt zu einem roten Krystallgemisch, das nach einiger Zeit hellgelb wird.

[2]) Dargestellt nach K. Hess, B. 54, 2511 (1921).

Digitized by Google

einer roten Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 70 Proc. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Dehydrierung von Triphenyl-propin gewonnenen Präparat lag bei 173°.

Di-phenyläthinyl-tetraphenyl-äthan ist gegen Oxydationsmittel äußerst beständig, auch gelang es nicht, an die Substanz nach der katalytischen Methode Wasserstoff anzulagern.

Die im theoretischen Teil besprochenen Dissoziationserscheinungen bedürfen keiner weiteren Erläuterung.

II. Über 1-Diphenylmethylen-2-chlor-3-phenyl-inden (XVII).

Darstellung. Zur Lösung von 7 g Tetraphenyl-butinglykol[1]) in 100 ccm absolutem Äther fügt man nach und nach unter guter Eiskühlung im Verlauf von 4 Stunden 15 g PCl_5. Die Lösung färbt sich langsam gelb, nach einigen Stunden tiefrot. Man schüttelt öfters um, gießt nach 12stündigem Stehen vom nicht verbrauchten Chlorphosphor ab, den man mit Äther nachspült. Hierauf wird mit Eiswasser ausgeschüttelt, die getrocknete Ätherlösung eingedampft und der dunkelrote schmierige Rückstand unter längerem Kochen in 200—250 ccm Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallinisch ab; es kann aus Ligroin, Eisessig oder Alkohol zu großen glänzenden tiefroten Krystallen umgereinigt werden. Schmelzp. 158°. Ausbeute 4 g.

Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Pyridin, schwer in Alkohol, Eisessig, Petroläther und konz. H_2SO_4.

4,982 mg Subst.: 15,670 mg CO_2, 2,21 mg H_2O. — 3,410 mg Subst.: 0,314 mg AgCl. — 10,05, 9,2, 10,8 mg Subst. in 98,2, 122,1, 95,0 mg Campher: Δ = 10,1°, 7,8°, 12°.

$C_{28}H_{19}Cl$ (390,5). Ber. C 86,03 H 4,84 Cl 9,09 M 390,5
Gef. „ 85,78 „ 4,96 „ 9,20 „ 405, 386, 373.

Reduktion zu Diphenylmethylen-phenyl-inden (XIII).

1 g des roten Chlorkörpers wird in 25 ccm Eisessig mit 0,5 g HJ (D 1,7) und 3 g rotem Phosphor $^1/_4$ Stunde

[1]) Die Ausbeuten an dieser Verbindung erhöhen sich beträchtlich, wenn man Acetylen-dimagnesium-bromid im doppelten Überschuß mit Benzophenon zur Umsetzung bringt.

Digitized by Google

lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf filtriert man vom Phosphor ab, gießt in Wasser, äthert aus, entsäuert die Ätherlösung mit Soda und dampft dann das Lösungsmittel ab. Es krystallisieren intensiv gelbe Nadeln, die zur Analyse aus Eisessig umgereinigt werden. Schmelzp. 205 bis 206°.[1])

3,514 mg Subst.: 12,17 mg CO_2, 1,72 mg H_2O.

$C_{28}H_{20}$ (356)	Ber.	C 94,39	H 5,61
	Gef.	„ 94,45	„ 5,48.

Die Verbindung ist identisch mit dem von Brand zuerst beschriebenen Kohlenwasserstoff. Nachweis durch Mischschmelzprobe.

Hydrierung der Chlorverbindung mit Palladiumschwarz zu XIV.

Man löste 1 g Substanz in 50 ccm Eisessig, fügte 0,2 g Katalysator hinzu und schüttelte das Ganze unter Wasserstoff, wobei die Birne mit kleiner Flamme geheizt wurde. Die Reaktion ging langsam vor sich, erst nach 12 Stunden waren 155 ccm, das sind 90 Proc. der erforderlichen Menge an Wasserstoff, aufgenommen, die Lösung hatte sich vollkommen entfärbt. Man filtrierte, fällte mit Wasser aus und krystallisierte aus Alkohol um. Schmelzp. 133°.

Schlenk und Bergmann geben den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs zu 137°, Salkind gibt ihn zu 134—135° an. Durch Hydrierung von Diphenylmethylen-phenyl-inden nach derselben Methode wurde dieselbe Verbindung erhalten. Mischschmelzpunkt 133°.

Außerdem wurde das Chlor-inden durch energische Einwirkung von HJ und Phosphor bis zur Endstufe dieses Kohlenwasserstoffs hydriert. Man kochte 1 g Subst. in 25 ccm Eisessig mit 4 g HJ (1,7) und 6 g roten Phosphor 1 Stunde lang am Rückflußkühler und arbeitete dann wie üblich auf. Aus Ligroin schöne farblose Prismen vom Schmelzp. 133°.

3,687 mg Subst.: 12,65 mg CO_2, 2,15 mg H_2O.

$C_{28}H_{24}$ (360)	Ber.	C 93,34	H 6,66
	Gef.	„ 93,57	„ 6,53.

[1]) Wie bei Brand, B. 57, 847 (1924).

Digitized by Google

1-Diphenylmethylen-3-phenyl-dihydro-inden (XV).

Gelindere Hydrierung mit HJ erlaubt dieses Zwischenprodukt zu fassen. Man erhitzt die Lösung von 1 g des chlorhaltigen Indens in 25 ccm Eisessig $^1/_2$ Stunde lang mit 2 g HJ (1,7) und 6 g roten Phosphors. Verarbeitung wie gewöhnlich. Aus Alkohol farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 115°.

3,785 mg Subst.: 12,99 mg CO_2, 2,16 mg H_2O.

$C_{25}H_{22}$ (358)	Ber.	C 93,88	H 6,12
	Gef.	„ 93,60	„ 6,39.

Durch Hydrierung mit Pd-Schwarz in Eisessig, die rasch verläuft, wurde der gesättigte Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 133° erhalten. Vergleich durch Mischprobe. Die Oxydation mit Permanganat in Aceton in der Hitze lieferte Benzophenon und o-Benzoyl-benzoesäure (Schmelzp. 127°, aus Ligroin).

III. Über p-Triphenylacetyl-triphenylmethan.

Die Reaktion zwischen Triphenyl-acetylchlorid und Triphenyl-methyl-natrium.

Zu einer genau nach den Angaben von Schlenk und Ochs[1]) bereiteten und filtrierten Lösung von 9 g (3 Mol) Triphenylmethyl-natrium in 500 ccm absolutem Äther gibt man unter guter Kühlung in Eiswasser, während durch reinsten Stickstoff die Luft ferne gehalten wird, die ätherische Lösung (150 ccm) von 3,5 g Triphenyl-acetylchlorid[2]) (1,2 Mol). Während der Reaktion muß dauernd geschüttelt werden. Der rote Ton der Natriumverbindung weicht gegen Ende der Operation dem helleren des Triphenylmethyls, während sich gleichzeitig das Ketyl des entstandenen Ketons in prächtigen dunkelroten Krystallen abscheidet.

Das bei der Reaktion nebenbei auftretende *Kohlenoxyd* wurde in der Weise nachgewiesen, daß der durch langsames Einleiten von

[1]) B. 49, 608 (1915).

[2]) In den oberen Ansatz der Schlenkschen Filtrierröhre ist mit doppelt durchbohrtem Stopfen neben dem der Zufuhr des Chlorids dienenden Tropftrichter das Einleitungsrohr für den Stickstoff eingesetzt.

Digitized by Google

reinstem Stickstoff erzeugte Gasstrom aus dem unteren Tubus der Schlenkschen Filtrierröhre in $PdCl_2$-Lösung eingeleitet wurde. Das ausgeschiedene Palladium wurde gewogen. Es wurden bei dieser wenig genauen Methode 5 Proc., berechnet auf das angewandte Säurechlorid, erhalten.

Nach 6 Stunden gießt man die Ätherlösung, ohne der Luft Zutritt in das Reaktionsgefäß zu gestatten, ab und wäscht die am Boden der Röhre abgelagerten Krystalle mit absolutem Äther, die nun für die Feststellung ihres Na-Gehaltes getrocknet, zur Darstelluung des freien Ketons aber mit Eiswasser zersetzt wurden. Die Menge an Krystallen betrug 3—3,5 g.

Das bei der Zersetzung von 2,5 g Ketyl mit Wasser entstandene NaOH verbrauchte 49,67 ccm $^n/_{10}$-HCl. Ber. 49,81.

Um das Ketyl rasch zu zersetzen, schüttelt man mit Eiswasser bei Gegenwart von ziemlich viel Äther. Das Keton wird auf diese Weise alsbald krystallisiert erhalten, eine kleine Menge wird noch beim Eindampfen der gelben Mutterlauge gewonnen. Im ganzen erhielt man aus 3,5 g der roten Natriumverbindung 2,8—3 g schon beinahe reinen Ketons. Zur Analyse wurde aus Toluol–Alkohol umkrystallisiert. Schöne farblose Prismen vom Schmelzp. 183 bis 184° (farblos, keine Zersetzung). Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der hochphenylierten Kohlenwasserstoffe. Zu bemerken ist, daß das Keton in konz. H_2SO_4 nicht löslich ist.

5,320 mg Subst.: 11,715 mg CO_2, 2,79 mg H_2O. — 8,25, 12,4, 13,8 mg Subst. in 110,5, 168,1, 160,6 mg Campher: Δ = 5,6°, 6,0°, 6,8°.

$C_{39}H_{30}O$ (514)	Ber.	C 91,06	H 5,74	M 514
	Gef.	„ 90,82	„ 5,86	„ 534, 492, 505.

Da das Ketyl bei der Zersetzung mit Wasser neben Keton die äquivalente Menge Carbinol geben müßte,

$$2\,{>}C{-}ONa \xrightarrow{2\,H_2O} {>}C{=}O + {>}CHOH + 2\,NaOH,$$

haben wir diesen Prozeß etwas genauer verfolgt, erhielten aber immer nahezu die volle Menge Keton, ohne den sekundären Alkohol anzutreffen. Von einer Wasserstoffentwicklung war nichts zu bemerken. Da bei der Zersetzung des

Digitized by Google

Ketyls die Luft nicht mehr ausgeschlossen wurde, erklären wir uns den Vorgang so, daß zu allererst das Metall durch den hinzutretenden Sauerstoff wegoxydiert wird. Wenn dem so ist, kann nur Keton auftreten. Aber wir verhehlen uns nicht, daß die Zersetzung der Na-Verbindung auch unter reinstem Stickstoff vorzunehmen wäre, um volle Klärung zu schaffen.

Spaltung des Ketons durch Alkali.

0,5 g wurden in 20 ccm 7,5-proc. alkoholischer Kalilauge $^1/_2$ Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Dann versetzte man mit Wasser, ätherte aus und isolierte aus dem Äther in einer Menge von 0,2 g einen krystallisierten Rückstand, der sich aus wenig Alkohol zu schönen Krystallen vom Schmelzp. 92° umreinigen ließ. Durch den Mischschmelzpunkt mit einem Kontrollpräparat wurde der Stoff als *Triphenylmethan* erkannt.

Die ausgeätherte alkalische Lösung wurde nach dem Ansäuern ebenfalls ausgeäthert. Der Rückstand des Ätherauszuges wurde nach dem Verreiben mit Petroläther leicht krystallin. Man erhielt aus heißem Ligroin Krystalle vom Schmelzp. 164°, die mit einem Präparat von *p-Triphenylmethan-carbonsäure* diesen Schmelzpunkt hielten, nicht dagegen mit der isomeren Säure vom Schmelzp. 162°, die zum Vergleich durch Reduktion von Phtalophenon bereitet wurde. Das Gemisch schmolz bei 149°.

Reduktion des Ketons zum Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4(p).CH_2.C(C_6H_5)_3$.

0,5 g Substanz wurden mit 5 g amalgamiertem Zink und 25 ccm konz. Salzsäure auf dem siedenden Wasserbad erhitzt; gleichzeitig wurde Salzsäuregas eingeleitet. Das Keton schmilzt nach und nach zu einem auf der Flüssigkeit schwimmenden Öl zusammen. Nach 4—5 Stunden läßt man erkalten, äthert aus, schüttelt die Ätherlösung mit Soda und isoliert schließlich aus dem Äther das bald krystallisierende Reduktionsprodukt, das man aus Ligroin

Digitized by Google

umkrystallisiert. Schöne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 177°.

3,723 mg Subst.: 12,83 mg CO_2, 2,21 mg H_2O.

$C_{39}H_{32}$ (500)	Ber.	C 93,60	H 6,40
	Gef.	„ 93,96	„ 6,64.

Darstellung des Ketyls aus dem Keton $C_{39}H_{30}O$.

0,5 g Substanz wurden, in 20 ccm absolutem Benzol gelöst, unter strengstem Luftausschluß zur Lösung von 3 g Triphenylmethyl-natrium in 200 ccm Äther hinzugefügt. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung dunkelroter Krystalle. Man ließ die Krystallisation über Nacht zu Ende kommen und isolierte das Ketyl wie oben beschrieben. Nach dem Trocknen unter N_2 waren es 0,4 g.

Aus 0,334 g entstand nach Zersetzung mit Wasser die 6,46 ccm $^n/_{10}$-HCl entsprechende Menge NaOH. Ber. 6,5 ccm.

Der organische Bestandteil des Ketyls schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Toluol–Alkohol bei 184° und war mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Pentaphenyl-aceton.

Zu einer Lösung von 3 g Triphenylmethyl-natrium in 200 ccm absolutem Äther fügt man unter Schütteln die konz. ätherische Lösung von 2,8 g Diphenyl-acetylchlorid. Ein langsamer Strom von reinstem Stickstoff hält die Luft fern. In die stark aufgehellte Lösung, aus der sich NaCl ausgeschieden hat, leitet man Sauerstoff, läßt etwas Triphenylmethyl-peroxyd zur Abscheidung kommen, filtriert und dampft dann die Ätherlösung ein, ohne zu hoch über den Siedepunkt des Äthers zu heizen. Der Rückstand krystallisiert beim Anreiben mit Essigester und läßt sich, nachdem man erst durch Absaugen von den harzigen Bestandteilen, die gelöst sind, getrennt hat, aus diesem Lösungsmittel gut umkrystallisieren. Schmelzp. 180°. Ausbeute 30 bis 40 Proc.

3,864 mg Subst.: 12,87 mg CO_2, 2,03 mg H_2O. — 9,98, 9,40, 11,6 mg Subst. in 118,8, 104,0, 100,4 mg Campher: $\Delta = 8{,}2°$, 8,8°, 10,9°.

$C_{33}H_{26}O$ (438)	Ber.	C 90,41	H 5,93	M 438
	Gef.	„ 90,19	„ 5,88	„ 410, 412, 422.

Das Keton ist identisch mit der bereits auf anderem Weg[1]) dargestellten Verbindung.

[1]) A. 452, 22 (1926).

Digitized by Google

Über die Konstitution des Sinomenins;

von *Heizaburo Kondo* und *Eiji Ochiai*.

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Kaiserlichen Universität zu Tokyo.]

(Eingelaufen am 7. März 1929.)

Sinomenin ist das Haupt-alkaloid aus der Wurzel von *Sinomenium acutum, Rehd. et Wils.* (japanisch „*Oh-tsuzurafuji*"), eines Schlinggewächses in den Waldungen von Südjapan.

N. Ishiwari[1]) hat 1920 aus dieser Droge ein krystallinisches Alkaloid, Sinomenin, isoliert und schrieb ihm die Formel $C_{16}H_{19}NO_3.H_2O$ zu. Es besitzt therapeutische Wirkung gegen Rheumatismus und wird seit einigen Jahren von „Shionogi & Co. Osaka, Japan", hergestellt und verkauft.

Durch das Entgegenkommen der Fabrik in den Besitz von Material gesetzt, beschäftigten wir uns seit 1923 mit der Konstitutionsermittlung des Alkaloids und publizierten die Resultate in sechs Abhandlungen im „Journ. of Pharm. Soc. of Japan".[2])

Nachdem wir jetzt zur fast völligen Klärung der Konstitutionsfrage gekommen sind, wollen wir hier eine zusammenfassende Mitteilung geben.

Das Sinomenin stellt farblose, sternförmig gruppierte Nadeln (aus Benzol) dar und hat zwei Schmelzpunkte 161 und 182°. Es besitzt die empirische Zusammensetzung $C_{19}H_{23}NO_4$ und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{26} = -70{,}76°$. Es bildet ein prismatisches Hydrochlorid $C_{19}H_{23}NO_4.HCl.2H_2O$ vom Zersetzungsp. 231°, welches im wasserfreien Zustande ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{17} = -82{,}4°$ zeigt.

Das Sinomenin besitzt zwei Methoxyl- und eine N-Methylgruppe (nach Zeisel), liefert ein farbloses Jodmethylat $C_{19}H_{23}NO_4.CH_3J$ vom Schmelzp. 251°.

[1]) Chugai-Iji-Shinpo **959**, 991 (1920).

[2]) Journ. Pharm. Soc. Japan **497**, 511 (1923); **503**, 8 (1928); **538**, 1008 (1927); **539**, 17 (1927); **549**, 914 (1928); **549**, 923 (1928).

Digitized by Google

Es ist löslich in Natronlauge, zeigt eine grünlichblaue Eisenchloridreaktion und gibt eine Monobenzoyl- und eine Monomethylverbindung. Da die sauren Eigenschaften in diesen beiden Derivaten verschwunden sind, muß das Sinomenin eine phenolische OH-Gruppe haben.

Durch Pt-Kolloid katalytisch hydriert, geht das Sinomenin in das Dihydroderivat $C_{19}H_{25}NO_4$ vom Schmelzp. 199° über.

Das Sinomenin gibt ein Oxim und ein Semicarbazon. Diese Ketoneigenschaft findet sich beim Methyl- und Dihydro-Derivat unverändert; jedes von beiden gibt ein Semicarbazon. Der vierte Sauerstoff im Sinomenin ist also in einer Carbonylgruppe gebunden.

Das Sinomenin gibt zwei isomere Monosubstitutionsprodukte mit Brom vom Schmelzp. 138° und 205°. Nur das erste färbt sich mit $FeCl_3$ blau, das andere nicht.

Bei der Jodzahlbestimmung gibt das Sinomenin 143,9 und das Benzoyl-sinomenin 53,89; diese Zahlen entsprechen zwei bzw. einer Doppelbindung. Die Differenz von einer Doppelbindung rührt davon her, daß das Sinomenin unter Spaltung von 1 Mol HJ ein Monojodderivat bilden kann, das Benzoylderivat aber nicht. Es gibt also nur *eine* C=C—Doppelbindung im Sinomenin, was mit der Bildung von Dihydro-sinomenin im Einklang steht.

So kann man die Bestandteile des Moleküls wie folgt auflösen:

$$C_{15}H_{18}\{(OCH_3)_2,\ OH,\ C:O,\ N.CH_3.$$

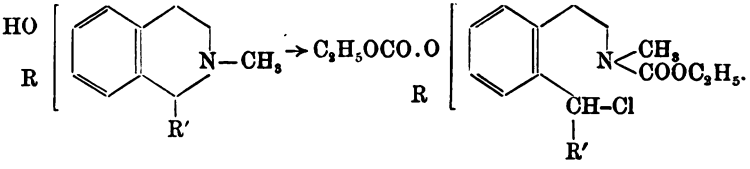
Durch Zinkstaub-Destillation des Sinomenins erhielten wir als Hauptprodukte *Phenanthren* und Trimethylamin; das Sinomenin muß also gleich dem Morphin und den ihm verwandten Alkaloiden ein Phenanthrenskelett haben.

Gadamer[1]) hat schon gezeigt, daß das Tetrahydroisochinolin und seine Derivate durch Chlorameisensäureester N-Ringaufspaltung erfahren, während der Piperidin-, der Pyrrolidin- und Tetrahydrochinolin-Ring dabei völlig beständig bleiben. Um den Charakter des N-haltigen

[1]) Arch. Pharm. 259, 135 (1922).

Digitized by Google

Rings im Sinomenin kennen zu lernen, prüften wir nun zunächst die Wirkung des genannten Säurechlorids und erhielten ein schwach gelbes amorphes Pulver $C_{25}H_{32}NO_8Cl$. Seine phenolische OH-Gruppe ist carboäthoxyliert. Es ist auch nicht mehr basisch; sein Stickstoffring muß durch Carboäthoxylierung des Stickstoffes und Addition eines Chloratoms am nächst liegenden asymmetrischen Kohlenstoff geöffnet sein.



Dieser Verlauf wurde auch durch die analoge Wirkung von Benzoesäureanhydrid auf das Tetrahydroisochinolin-Derivat bestätigt.

Erhitzt man das Sinomenin mit Benzoesäureanhydrid auf 150—160°, so erhält man farblose prismatische Krystalle vom Schmelzp. 206°. Sie sind stickstofffrei und besitzen die Formel $C_{30}H_{22}O_6$.

K. Goto[1]), der nach unserem Bericht diese Reaktion näher studierte, hat festgestellt, daß die Krystalle vom Schmelzp. 206° nichts anders als das Dibenzoylderivat des *Sinomenols* sind, einer Substanz, die er durch Kalischmelze des Sinomenins erhalten und die nachher als ein Dimethoxy-dioxy-phenanthren erkannt wurde (vgl. unten).

Nach obigen Ergebnissen liegt im Sinomenin sehr wahrscheinlich ein Tetrahydro-isochinolin-Derivat mit Hydrophenanthren-Skelett vor.

Um die Verknüpfungsart dieser beiden Ringsysteme und die Stellung der vier Sauerstoffatome klar zu machen, beschäftigten wir uns zunächst mit der Eliminierung der sauerstoffhaltigen Gruppen, und zwar zuerst durch die Clemmensensche Reduktion des Sinomenins.

Durch Reduktion des Sinomenins mittels amalgamierten

---

[1]) Journ. Agricult. Chem. Soc. Japan 1, Nr. 1; 2, Nr. 17.

Digitized by Google

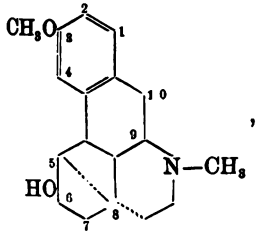
Zinkstaubs und konz. Salzsäure erhielten wir eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{25}NO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Die phenolischen Eigenschaften des Sinomenins sind darin verschwunden. Das Reduktionsprodukt besitzt eine Methoxyl-, eine $N.CH_3$-Gruppe, ist ganz indifferent gegen Hydroxylamin und Semicarbazid und scheint daher auch am Carbonyl, und zwar zum Alkohol, reduziert zu sein. Es verbindet sich mit Phenylisocyanat zu einer stark hygroskopischen, in Äther unlöslichen Substanz, mit PCl_5 behandelt zu einem Cl-Derivat, das durch Natrium und Alkohol enthalogeniert wird. Es scheint keine Doppelbindung zu haben, denn es ist beständig gegen katalytische Hydrierung. Andererseits liefert Dihydro-sinomenin dieselbe Reduktion. Wir nennen diese neue Base *Desoxy-tetrahydro-sinomenin.*

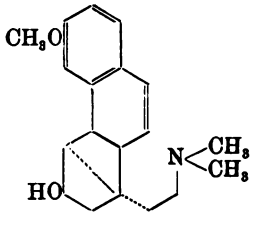
Die Eigenschaften dieser Base sind sehr ähnlich denen des Dihydro-thebakodins, welches Speyer und Siebert[1]) aus Dihydro-thebainon auf elektrolytischem Weg erhielten.

Es wird im Versuchsteil gezeigt werden, daß die beiden Basen $C_{18}H_{25}NO_2$ im Verhältnis optischer Antipoden zueinanderstehen.

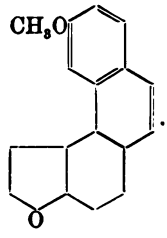
Damit kommen wir für Desoxy-tetrahydro-sinomenin zu der von Speyer und Siebert abgeleiteten Strukturformel I des Dihydro-thebakodins:



I



II



III

Wenn durch die Einwirkung der starken Säure keine Umlagerung der Sauerstoffatome eingetreten ist, dann sollte im Sinomenin ein Methoxyl sich an C_3 und eins von den beiden übrigen an C_6 befinden.

[1]) B. 54, 1519 (1921).

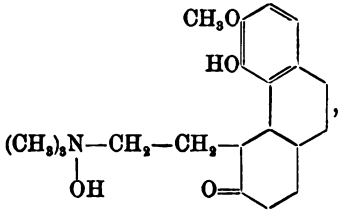
Digitized by Google

Beim Kochen mit 50-proc. KOH-Lösung liefert Desoxy-tetrahydrosinomenin-jodmethylat eine *des*-N-Methyl-base.

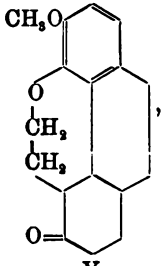
des-N-Methyl-desoxy-tetrahydrosinomenin-jodmethylat spaltet sich bei gleicher Behandlung in Trimethylamin und eine stickstofffreie Substanz $C_{17}H_{20}O_2$. Sie scheint keine OH-Gruppe und keine Vinyl-Gruppe zu haben, ist beständig gegen $KMnO_4$ in Acetonlösung in der Kälte und liefert kein Acetylderivat mit Essigsäureanhydrid und kein Phenylurethan mit Phenylisocyanat.

Diese Umwandlung läßt sich am besten verstehen, wenn wir der *des*-Base Formel II und dem N-freien Neutralkörper Formel III geben.

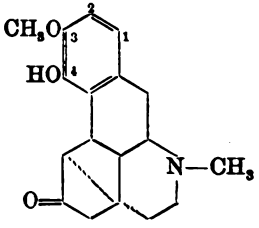
Wieland und Kotake[1]) haben auch einen ähnlichen Verlauf beim Abbau von Dihydro-*des*-N-methyl-dihydrothebainon (IV) durchgeführt.



IV



V



VI

Die Eliminierung der phenolischen Hydroxylgruppe des Sinomenins durch die Clemmensensche Reduktion ist sehr bemerkenswert; wir konnten dieselbe Reaktion auch beim Dihydro-thebainon (VI) nachweisen, das dadurch mit guter Ausbeute in Dihydro-thebakodin übergeführt werden konnte.

Wenn diese Beweglichkeit der phenolischen Hydroxylgruppe auf ihrer Nachbarstellung zur Methoxylgruppe beruht, so kann man schließen, daß die phenolische OH-Gruppe des Sinomenins an C_4 sich befindet, womit die Entstehung einer in p-Stellung substituierten Monobromverbindung des Sinomenins sich leicht erklären läßt.

Den endgültigen Beweis brachte folgender Versuch:

[1]) A. 444, 70 (1925).

Digitized by Google

Durch Reduktion des Dihydro-sinomenins mittels Natriumamalgam erhält man eine amorphe, in Äther ziemlich leicht lösliche phenolische Substanz von der Formel $C_{18}H_{25}NO_3$, von der ein krystallisiertes Jodmethylat dargestellt werden konnte.

Es hat nur eine Methoxylgruppe und seine Ketonnatur ist verloren gegangen. Dieses „Desmethoxy-dihydrosinomeninol" ist ein Isomeres vom Dihydrothebainol. Wenn die phenolische OH-Gruppe des Sinomenins wirklich an C_4 steht, sollte dieses Reduktionsprodukt der optischen Antipode des Dihydro-thebainols sein. Auch beim Dihydrothebainon führte die Reduktion mit Natriumamalgam, und zwar in viel besserer Ausbeute als nach der Speyer und Siebertschen Methode[1]) zum *Dihydro-thebainol*, und der Vergleich der Jodmethylate der beiden isomeren Basen führte zu der Feststellung, daß in ihnen in der Tat die optischen Antipoden vorliegen.

Damit ist bewiesen, daß die phenolische OH-Gruppe des Sinomenins sich an C_4, die Carbonylgruppe sich an C_6 befindet.

Was die Stellung der zweiten Methoxylgruppe betrifft, ist es höchst wahrscheinlich, daß sie in Nachbarstellung zum Carbonyl, d. h. an C_5 oder C_7 haftet.

Die Entscheidung darüber ergibt sich aus folgender Überlegung.

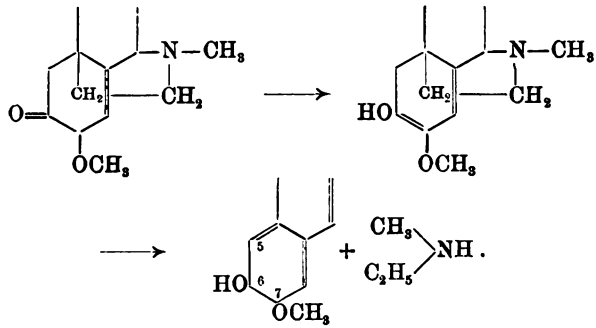
K. Goto[2]), der die Kalischmelze des Sinomenins untersucht hat, erhielt neben Methyläthylamin eine krystallinische stickstofffreie Substanz, die er Sinomenol nannte. Sinomenol soll nach ihm die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_4$ haben und zwei Methoxyle und zwei phenolische Hydroxylgruppen enthalten. Er erwies es als ein *Dioxy-dimethoxy-phenanthren*, indem bei der Zinkstaubdestillation daraus Phenanthren entstand.

Die Bildung des Sinomenols kommt nach unserer Anschauung dadurch zustande, daß das Carbonyl des Sino-

[1]) B. 54, 1519 (1921); 54, 1560 (1921).
[2]) Journ. Agricult. Chem. Soc. Japan 2, Nr. 17.

Digitized by Google

menins enolisiert und aus den dadurch aromatisch werdenden Ringen II und III Methyläthylamin abgespalten wird.



Dimethyl-sinomenol muß also 3,5-Dimethoxy-4,6-dioxy- oder 3,7-Dimethoxy-4,6-dioxy-phenanthren sein, je nachdem, ob das zweite Methoxyl an C_5 oder C_7 sitzt. Dies ließ sich schließlich durch die Synthese beider Phenanthrenderivate nach Pschorr[1]) klären.

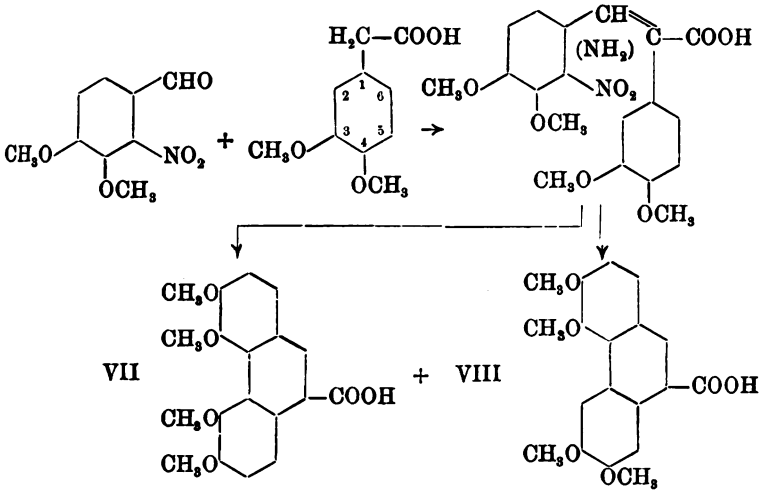
Diese Synthese ging von v-o-Nitro-veratrumaldehyd und Homoveratrumsäure durch Kondensation zum Zimtsäurederivat aus, das nach dem Reduzieren und Diazotieren zwei Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäuren (Schmelzp. 210° und 232—234°) geliefert hat.

Diese zwei isomeren Säuren müssen nach ihrer Entstehung 3,4,5,6- und 3,4,6,7-Tetramethoxy-phenanthren-9-carbonsäure sein, nur ist unbekannt, wie die Formeln zuerteilt werden müssen.

Durch die eindeutige Synthese von VII wurde diese Frage leicht gelöst. Dies entsteht, wenn man nach dem Vorgang von Pschorr[2]) anstatt der Homoveratrumsäure die 6-Brom-3,4-dimethoxyphenyl-essigsäure anwendet und die erhaltene 3,4,5,6-Tetramethoxy-8-brom-phenanthren-9-carbonsäure entbromt. Man erhält so die Säure von Schmelzp. 232 bis 234°, mithin kann die Säure vom Schmelzpunkt 211° nichts anders sein als 3,4,6,7-Tetramethoxy-phenanthren-9-carbonsäure (VIII). Erhitzt man diese mit der 20-fachen Menge

[1]) B. **29**, 496 (1896); **33**, 162 (1900).
[2]) A. **391**. 40 (1912).

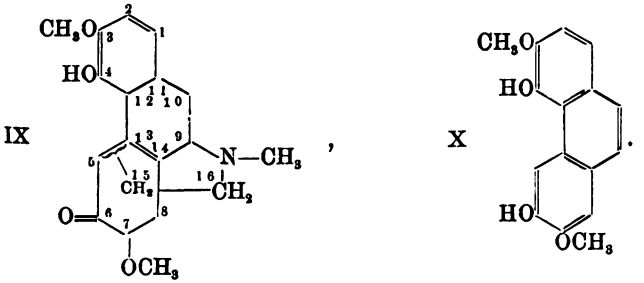
Digitized by Google



Eisessig 20 Stunden auf 250—260°, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung das 3,4,6,7-Tetramethoxy-phenanthren, welches in farblosen Prismen vom Schmelzp. 124 bis 125° krystallisiert und ein rotbraunes nadelförmiges Pikrat vom Schmelzp. 123—125° bildet.

Der Vergleich dieses Phenanthrenderivates mit dem von K. Goto aus Sinomenin abgeleiteten Methyl-sinomenol ergab vollkommene Identität.

Damit ist festgestellt, daß die zweite Methoxylgruppe des Sinomenins an C_7 des Phenanthrenskelettes sitzt. Zufolgedessen müssen Dihydro-sinomenin und Sinomenol die Konstitutionen IX und X haben.

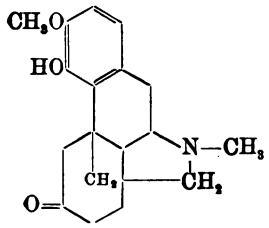


Sinomenin ist also ein optisches Isomere von 7-Methoxy-thebainon. Ob der Anknüpfungspunkt der stickstoffhaltigen

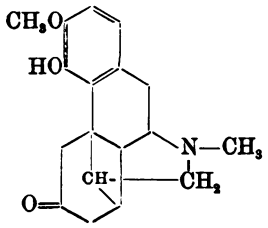
Digitized by Google

Seitenkette an C_{13} oder C_5 liegt, möchten wir bis zur endgültigen Feststellung desselben am Thebain offen lassen. So viel aber ist sicher, daß die Seitenkette des Dihydrosinomenins analog wie beim Dihydro-thebainon verankert ist.

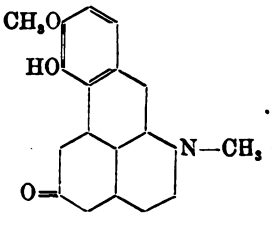
Im Jahre 1923 veröffentlichten Robinson und Gulland[1]) eine neue Strukturformel für Thebainon (XI), nachdem sie in dem Reduktionsprodukt mit Natriumamalgam, dem sogenannten Thebainol, ein mit Dihydro-thebainon (XII) isomeres Keton erkannt hatten, dem sie die Formel XIII gaben.



XII



XI



XIII

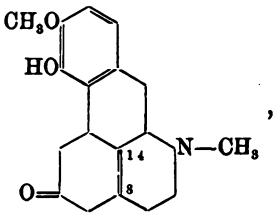
Nach dieser Formulierung sollte das Thebainon durch katalytische Hydrierung Dihydro-thebainon liefern. In der Tat verläuft die Reaktion jedoch anders.

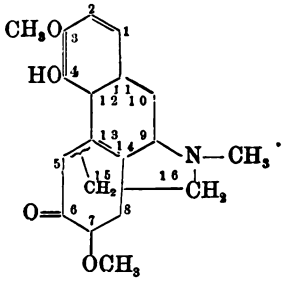
Bei der katalytischen Reduktion des Thebainons mit Palladium-Tierkohle erhielten wir unerwarteterweise ein drittes Isomeres der Reihe, welches wir als β-Dihydrothebainon bezeichnen. Es stellt weiße Nadeln vom unscharfen Schmelzp. 76° dar. Die Thebainonformel von Robinson und Gulland vermag das Auftreten von drei isomeren Dihydro-thebainonen nicht leicht zu erklären. Vielleicht hat bei der Bildung des Thebainons (aus Thebain oder Codeinon) unter dem Einfluß der konz. Salzsäure bereits Umlagerung in die Morphothebain-Form stattgefunden. Dann käme man für Thebainon zur Formel XIV und die Beziehung zwischen Thebainol (rechtsdrehend) und β-Dihydro-thebainon (linksdrehend) wäre als ein Fall von *cis-trans*-Isomerie aufzufassen, verursacht durch verschieden-

[1]) Journ. Chem. Soc. London **123**, 999 (1923).

Digitized by Google

artige Anlagerung[1]) von Wasserstoff an die Doppelbindung 8, 14.

XIV 

XV 

Die Tatsache, daß Sinomenin (XV) ein Dihydroderivat bildet, die einer Doppelbindung entsprechende Jodzahl gibt und daß Methyl-sinomenin in der Kälte Permanganatlösung entfärbt, weisen auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hin.

Da Sinomenin kein Merkmal für das Vorhandensein einer Enolmethyläther-Gruppe aufweist, ist es sicher, daß diese Doppelbindung nicht zwischen C_7—C_8, sondern zwischen C_8—C_{14} liegt.

Ferner fanden wir die analoge Isomerie wie beim Thebainon auch bei dem Sinomenin.

Durch Natriumamalgam-Reduktion des Sinomenins entsteht eine amorphe phenolische Substanz $C_{18}H_{25}NO_3$ vom Schmelzp. 180°. Sie hat nur eine Methoxylgruppe, liefert kein Oxim und kein Semicarbazon, ist also isomer mit *des*-Methoxy-dihydro-sinomenol und wird daher als Iso-desmethoxy-dihydro-sinomeninol bezeichnet.

Dieses Isomerie kann wie beim Dihydro-thebainon als *cis-trans*-Isomerie aufgefaßt werden.

Das Sinomenin ist der erste Vertreter von Alkaloiden des Thebainontypus in der Natur, und es ist sehr interessant, daß eine Menispermaceen-Base einen mit einem Morphiumalkaloid gemeinsamen Mutterkern hat und daß dieses Alkaloid als optischer Antipode der bekannten Reihe vorkommt.

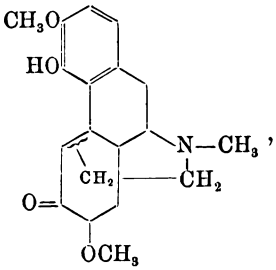
---

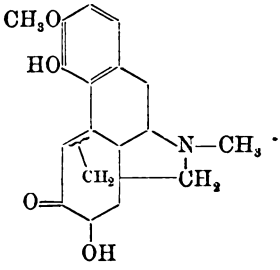
[1]) A. **453**, 163 (1927); Helv. chim. Acta **6**, 795 (1923); **9**, 814 (1927).

Digitized by Google

Beim Vergleich des Sinomenins mit den Verwandten vom Thebainon-typus ergeben sich noch einige interessante Tatsachen.

Dihydro-sinomenin (XVI) steht in sehr naher Beziehung zum Dihydro-oxythebainon, welches Speyer[1]) durch Reduktion des Dihydro-oxycodeinons mittels Natriumamalgam erhielt und dem er die Formel XVII zuschrieb.

XVI 

XVII 

Wir haben schon oben auf die Leichtbeweglichkeit der Methoxylgruppe an C_7 und der Phenolhydroxylgruppe an C_4 aufmerksam gemacht. Es ist daher nicht zu verstehen, warum das Hydroxyl an C_7 des Dihydro-oxycodeinons durch Natriumamalgam sich nicht eliminieren läßt.

Um diese Unsicherheit zu erklären, unterwarfen wir Dihydro-oxycodeinon der Clemmensenschen Reduktion. Wenn seine alkoholische Hydroxylgruppe wirklich an C_7 stünde, so müßte sie durch Wasserstoff ersetzt und das durch Aufspaltung der Ätherbrücke neu entstandene Phenolhydroxyl wegreduziert werden unter Bildung von Dihydrothebakodin.

Die Reaktion verläuft aber anders. Wir erhielten farblose Prismen vom Schmelzp. 138—139°, unlöslich in Natronlauge und unfähig zur Eisenchloridreaktion. Von den drei Sauerstoffen stellten wir fest, daß eine als Methoxyl und die zwei anderen als OH-Gruppen (nach Zerewitinoff) vorhanden sind. Daraus konnten wir schließen, daß das alkoholische Hydroxyl des Dihydro-oxycodeinons unverändert geblieben ist, während das Carbonyl zu :CH(OH) reduziert und der Brückensauerstoff durch

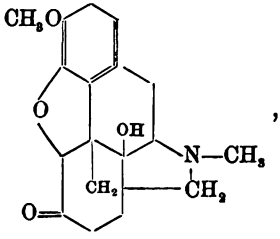
[1]) A. **430**, 33 (1922).

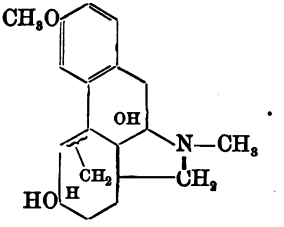
Digitized by Google

Wasserstoff ersetzt ist. Wir bezeichnen diese neue Base als Dihydro-oxythebakodin.

Die Beständigkeit des alkoholischen Hydroxyls im Dihydro-oxycodeinon weist darauf hin, daß es nicht in Nachbarstellung zum Carbonyl haftet, daß also die Freund und Speyersche Formel nicht zutreffend ist.

Im Jahre 1923 stellten Robinson und Gulland[1]) für das Oxy-codeinon die Formel XVIII auf, die neuerdings von Schöpf[2]) mit wichtigeren Argumenten gestützt ist. Unsere Beobachtung stimmt damit gut überein, und wir geben dem Dihydro-oxy-thebakodin die Formel XIX.

XVIII 

XIX 

K. Goto[3]) hat durch gelinde Oxydation des Sinomenins eine Base von der Formel $C_{19}H_{21}NO_4$, das Dehydrosinomenin erhalten. Nach unserer Untersuchung liegt eine Verbindung von doppelter Molekulargröße und der Zusammensetzung $(C_{19}H_{23}NO_4)_2$ vor.

Diese Substanz (Schmelzp. 218—220°) ist im Gegensatz zum Sinomenin rechtsdrehend ($[\alpha]_D^{12} = +97{,}38°$), was wahrscheinlich durch Invertierung von wenigstens einem asymmetrischen Kohlenstoff des Sinomenins zu erklären ist.

Bei der Reduktion des Dehydro-sinomenins mit Palladiumkolloid zerfällt es in zwei Hälften und bildet ein Isomeres des Dihydro-sinomenins. Wir nennen es Iso-Dihydrosinomenin.

Durch gelinde Oxydation des Dihydro-sinomenins mittels Silbernitrat bilden sich in Aceton lösliches Iso-hydro-sinomenin und eine unlösliche Verbindung, deren Molekular-

[1]) Journ. Chem. Soc. London **123**, 999 (1923).
[2]) A. **452**, 260 (1927).
[3]) Journ. Chem. Soc. Japan **44**, Nr. 8, 821 (1925).

Digitized by Google

gewichtsbestimmung die Formeln $(C_{19}H_{25}NO_4)_2$ bzw. $(C_{19}H_{24}NO_4)_2$ ergab.

Die Tatsache, daß Silbernitrat ein asymmetrisches Kohlenstoffatom invertiert, ist auch beim Thebainon beobachtet worden.

Beim Behandeln von Thebainon mit Silbernitratlösung wurde eine Verbindung vom Zersetzungsp. 227° erhalten, welche zufolge Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ein Isomeres des Thebainons darstellt und ψ-Thebainon genannt wurde. Mit Palladium–Tierkohle reduziert, bildet sich Dihydro-ψ-thebainon vom Zersetzungsp. 270°.

Experimenteller Teil.

Das Material für unsere Untersuchungen ist uns in Gestalt von Sinomenin-hydrochlorid von „Shionogi & Co., Osaka, Japan" in liebenswürdiger Weise kostenlos geliefert worden, wofür wir der genannten Firma zu großem Dank verpflichtet sind.

Sinomenin (XV).

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats wird die freie Base mit Soda in Freiheit gesetzt und aus Benzol umkrystallisiert. Sie stellt sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzp. 161° dar. Die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder krystallinisch, um bei 182° wieder zu schmelzen. Die durch spontanes Erkalten erhaltene Krystallmasse der bei 182° verflüssigten Base schmilzt erst bei 182°. Die Base vom Schmelzp. 182° wird auch erhalten, wenn die wäßrige Lösung des Hydrochlorids durch Ammoniak schnell gefällt wird. Bei längerem Stehen findet Übergang in die Base vom Schmelzp. 161° statt. Für die Analyse wurde die Base vom Schmelzp. 161° bei 110° im Vakuum getrocknet, wobei keine Abnahme stattfindet.

0,1777 g Subst.: 0,4510 g CO_2, 0,1092 g H_2O. — 0,1247 g Subst.: 5,00 ccm N_2 (15,3°, 763 mm). — 0,2570 g Subst.: 0,3446 g, 0,2683 g AgJ.

$C_{19}H_{23}NO_4$ Ber. C 69,30 H 6,99 N 4,25 $2CH_3O$ 18,83 CH_3 4,56
Gef. „ 69,13 „ 6,96 „ 4,66 „ 17,72 „ 6,66.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode; Aceton ($K = 2{,}27$) als Lösungsmittel:

0,1807 g Subst. in 13 ccm, Siedepunkts-Erhöhung: 0,10°. — 0,3139 g Subst. in 14 ccm, Siedepunkts-Erhöhung: 0,16°. — 0,5282 g Subst. in 16 ccm, Siedepunkts-Erhöhung: 0,21°.

$C_{19}H_{23}NO_4$ Ber. M. 329,0 Gef. M. 308, 311, 349.

Digitized by Google

Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{26} = -70{,}76°$; $\alpha_D^{26} = -1{,}50°$ (1-dm-Rohr, 0,2120 g in 10 ccm Alkohol).

Sinomenin-hydrochlorid. Das käufliche Sinomenin-hydrochlorid wird aus Wasser umkrystallisiert, wobei es sich in langen Prismen abscheidet. Zersetzungsp. 231°.

Krystallwasserbestimmung: 0,1842 g Subst.: 0,0165 g H_2O.

$C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ Ber. H_2O 8,97 Gef. H_2O 8,96.

Analyse der wasserfreien Substanz:

0,1113 g Subst.: 0,2549 g CO_2, 0,0628 g H_2O. — 0,1640 g Subst.: 5,5 ccm N_2 (18°, 756,5 mm). — 0,1677 g Subst.: 0,0660 g AgCl.

$C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl$	Ber.	C 62,55	H 6,31	N 3,84	Cl 9,74
	Gef.	„ 62,48	„ 6,31	„ 3,83	„ 9,74.

Spez. Drehung der wasserfreien Substanz:

$[\alpha]_D^{17} = -82{,}4°$;, $\alpha_D^{17} = -6{,}89°$ (2 dm-Rohr, 4,1812 g in 100 ccm Wasser).

Chloraurat: amorphes Pulver.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0,1073 g Subst.: 0,0313 g Au.

$[C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl] \cdot AuCl_3$ Ber. Au 29,31 Gef. Au 29,17.

Sinomenin-jodmethylat. Farblose Prismen (aus Methylalkohol) vom Schmelzp. 251°.

0,2133 g Subst.: 0,1055 g AgJ.

$C_{19}H_{23}NO_4 \cdot CH_3J$ Ber. J 26,95 Gef. J 26,70.

Monobenzoyl-sinomenin. 2 g Sinomenin und 10 g Benzoesäureanhydrid werden 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und die Schmelze mit 10-proc. Salzsäure extrahiert. Die Salzsäurelösung wird durch Schütteln mit Äther von Benzoesäure befreit, mit überschüssiger Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformrückstand wird erschöpfend mit Äther digeriert und die gesamte ätherische Lösung wird einmal mit Natronlauge gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und konzentriert. Hierbei scheiden sich farblose Prismen vom Schmelzp. 225° ab. Unlöslich in Natronlauge, zeigt keine Eisenchloridreaktion; mit $^n/_5$ alkoholischem Kali verseift, liefert es Benzoesäure.

0,1732 g Subst.: 0,4574 g CO_2, 0,1003 g H_2O.

$C_{19}H_{22}NO_3 \cdot OCOC_6H_5$	Ber.	C 72,04	H 6,28
	Gef.	„ 72,02	„ 6,48.

Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{26} = -109{,}60°$; $\alpha_D^{26} = -3{,}37°$ (1-dm-Rohr, 0,3075 g in 10 ccm Alkohol).

Digitized by Google

Chloraurat: krystallinisch. Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0,0948 g Subst.: 0,0243 g Au.

$[C_{10}H_{22}NO_3 \cdot OCOC_6H_5 \cdot HCl] \cdot AuCl_3$ Ber. Au 25,50 Gef. Au 25,63.

Monomethyl-sinomenin.

1 g Sinomenin wird in Äther suspendiert und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 5 g Nitrosomethylurethan bereitet) unter häufigem Durchschütteln stehen gelassen. Die Base löst sich allmählich unter Stickstoffentwicklung. Nach 5 Tagen wird die Lösung filtriert, mit überschüssiger Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet und konzentriert, wobei farblose Nadeln vom Schmelzp. 175° sich abscheiden. Es ist unlöslich in Natronlauge und zeigt keine Eisenchloridreaktion.

Methoxylbestimmung: 0,1296 g Subst.: 0,2612 g AgJ.

$C_{20}H_{25}NO_4$ Ber. $3\,CH_3O$ 27,11 Gef. $3\,CH_3O$ 26,64.

Methylsinomenin-hydrochlorid. Kurze Prismen, schwer löslich in Wasser. Schmelzp. 252°.

Hydroxylbestimmung des Sinomenins nach Zerewitinoff; Pyridin als Lösungsmittel.

0,1550 g Subst. in 15 ccm Pyridin: 39,20 ccm CH_4-Gas; Blindversuch: 29,9 ccm.

$C_{19}H_{22}NO_3 \cdot OH$ Ber. OH 5,17 Gef. OH 4,58.

Sinomenin-oxim.

2 g Sinomenin-hydrochlorid, 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 4 g Natriumacetat werden mit 10 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 4 Tagen macht man die Lösung mit Soda alkalisch und krystallisiert die ausgeschiedene Base aus Alkohol um. Schmelzp. 254° unter Zersetzung.

0,2378 g Subst.: 16,9 ccm N_2 (26°, 761 mm).

$C_{19}H_{23}NO_3 : NOH$ Ber. N 8,13 Gef. N 8,00.

Sinomenin-semicarbazon.

2 g Sinomenin-hydrochlorid, 2 g Semicarbazid-hydrochlorid und 4 g Natriumacetat werden in derselben Weise wie beim Sinomenin-oxim behandelt. Kurze Prismen (aus Alkohol) vom Zersetzungsp. 264°.

Digitized by Google

0,1758 g Subst.: 23,4 ccm N_2 (26°, 762,2 mm).

$C_{20}H_{26}N_4O_4$ Ber. N 14,50 Gef. N 14,80.

Methylsinomenin-semicarbazon. Prismen (aus Alkohol) vom Zersetzungsp. 250—52°.

0,0878 g Subst.: 19,9 ccm N_2 (28,5°, 754,5 mm).

$C_{21}H_{28}N_4O_4$ Ber. N 14,0 Gef. N 14,56.

Dihydro-sinomenin (IX).

5 g Sinomenin werden in 15 ccm Eisessig gelöst, mit einer Platinchloridlösung (0,5 g Platinchlorid: 10 ccm Wasser), wenig Gummi arabicum und 1 ccm Impflösung nach Skita unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 6 Stunden ist die Reduktion unter Aufnahme von etwa 500 ccm Wasserstoff beendet. Man macht die Lösung mit Soda alkalisch und die dabei abgeschiedene Substanz wird mit Benzol digeriert. Der Benzolauszug wird mit 10-proc. Salzsäure behandelt, wobei der basische Anteil in Lösung geht. Die saure Lösung wird unter Zusatz von Äther mit Soda alkalisch gemacht und geschüttelt, woraus nach Konzentrieren weiße Nadeln vom Schmelzp. 199° sich abscheiden.

0,1134 g Subst.: 0,2868 g CO_2, 0,0808 g H_2O.

$C_{19}H_{25}NO_4$ Ber. C 68,96 H 7,61

Gef. „ 69,00 „ 7,97.

Spez. Drehung:

$[\alpha]_D^{16} = +170,5°$; $\alpha_D^{16} = +2°$ (1-dm-Rohr, 0,1756 g in 15 ccm Alkohol).

Semicarbazon: feine Nadeln vom Zersetzungsp. 207° (aus 50-proc. verdünntem Alkohol).

0,1516 g Subst.: 18,5 ccm N_2 (10°, 761,9 mm).

$C_{19}H_{28}N_4O_4$ Ber. N 14,41 Gef. N 14,56.

Brom-sinomenin.

2 g Sinomenin-hydrochlorid werden in 20 ccm Eisessig gelöst und eine Brom–Eisessiglösung dazu eingetropft, bis die Bromfarbe nicht mehr verschwindet. HBr-Entwicklung. Nach 30 Minuten wird die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und die dabei abgeschiedene Substanz aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert.

Zuerst scheiden sich wenige nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 205° ab, aus der Mutterlauge werden Nadeln

Digitized by Google

vom Schmelzp. 138° als Hauptprodukt erhalten. Diese Substanz zeigt grüne Eisenchloridreaktion, die zuerst ausgeschiedene nicht.

A. Substanz vom Schmelzp. 138°. 0,1684 g Subst.: 0,782 g AgBr.

$C_{19}H_{22}NO_4Br$ Ber. Br. 19,77 Gef. Br. 19,77.

B. Substanz vom Schmelzp. 205°. 0,0945 g Subst.: 0,0414 g AgBr.

$C_{19}H_{22}NO_4Br$ Ber. Br. 19,77 Gef. Br. 18,65.

Jodzahlbestimmung nach Wijs. Die Wijssche Lösung wurde nach Faltis (M. 42) dargestellt. Blindversuch: 10 ccm Chloroform und 15 ccm Wijssche Lösung verbrauchten 27,7 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat-Lösung (f. $\log^{-1}$ I. 97442).

A. *Sinomenin.* $C_{19}H_{23}NO_4$. 0,1027 g Subst.: 10 ccm $CHCl_3$, 15,35 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat-Lösung.

Ber. Jodzahl für eine Doppelbindung: 77,16
Gef. Jodzahl: 143,9.

B. *Monobenzoyl-sinomenin.* $C_{19}H_{22}NO_3 \cdot OCOC_6H_5$. 0,1088 g Subst.: 10 ccm $CHCl_3$, 22,8 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung.

Ber. Jodzahl für eine Doppelbindung: 58,63
Gef. Jodzahl: 53,89.

Einwirkung von Chlorkohlensäure-äthylester auf Sinomenin.

3 g Sinomenin werden in 50-proc. Kalilauge gelöst und mit 5 g Chlorkohlensäure-äthylester in Gegenwart von Chloroform geschüttelt. Nach 4 Stunden wird die Chloroformschicht mit 10-proc. Salzsäure ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Der Chloroformrückstand wird einigemal mit Äther gewaschen und mit Petroläther verrieben, wodurch die sirupöse Masse sich in ein schwach gelbes Pulver verwandelt. Es schmilzt unter Aufschäumen zwischen 166—183° zu einer durchsichtigen, braunen Flüssigkeit.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0,1300 g Subst.: 0,0392 g AgCl. — 0,1890 g Subst.: 5,4 ccm N_2 (13°, 761 mm). — 0,1332 g Subst.: 0,2861 g CO_2, 0,0981 g H_2O.

$C_{25}H_{32}NO_6Cl$ Ber. Cl 6,96 C 58,87 H 6,33 N 2,75
Gef. „ 7,47 „ 58,60 „ 6,55 „ 3,37.

Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{17} = -108{,}4°$; $\alpha_D^{16} = -2{,}0°$ (1-dm-Rohr, 0,2265 g in 12 ccm Chloroform).

Digitized by Google

Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Sinomenin.

3 g Sinomenin, 15 g Benzoesäureanhydrid werden im Rohr 6 Stunden auf 150—160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Chloroform gelöst, diese Lösung mit Salzsäure, dann mit Soda gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und abdestilliert. Der Chloroformrückstand wird nach Digerieren mit Petroläther in wenig Chloroform gelöst und mit absolutem Alkohol versetzt, wobei eine krystallinische Substanz sich ausscheidet. Sie wird in derselben Weise aus Chloroform und Alkohol gereinigt. Farblose Prismen vom Schmelzp. 206°. Das Produkt ist stickstofffrei, optisch inaktiv und zeigt purpurrote Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure. Es ist unlöslich in Natronlauge in der Kälte, löst sich aber beim Erhitzen mit rotbrauner Färbung.

0,1327 g Subst.: 0,3619 g CO_2, 0,0596 g H_2O.

$C_{30}H_{22}O_6$ Ber. C 75,30 H 4,60 Gef. C 74,50 H 5,03.

Zinkstaubdestillation des Sinomenins.

10 g Sinomenin werden mit etwa 200 g Zinkstaub innig verrieben und in einem einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsrohr in üblicher Weise erhitzt. Bei allmählicher Steigerung der Temperatur geht ein gelbes Öl unter gleichseitiger Abspaltung von Trimethylamin über. Das Destillat wird in Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure von basischen Substanzen getrennt.

Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein schwach gelbes Öl zurück, welches bald krystallinisch wird. Es wird auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich farblose Nadeln vom Schmelzp. 99° ausscheiden.

0,1068 g Subst.: 0,3663 g CO_2, 0,0555 g H_2O.

$C_{14}H_{10}$ Ber. C 94,34 H 5,66 Gef. C 93,60 H 5,82.

Der Kohlenwasserstoff liefert ein organgegelbes, in feinen Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmelzpunkt 143°. Diese Eigenschaften sind identisch mit denen des *Phenanthrens.*

Zum exakten Nachweis oxydierte man eine kleine Probe der Verbindung mit wenig Chromsäure in heißem Eisessig. Die Eisessig-

Digitized by Google

lösung wurde mit Wasser verdünnt und die dabei abgeschiedene orange Substanz mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, die Lösung filtriert und angesäuert, wobei sich eine orangefarbene Substanz abschied. Sie sublimierte zu orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 202° und erwies sich als *Phenanthrenchinon* durch die charakteristische grünlichblaue Färbung ihres mit Zinkstaub und Natronlauge entstehenden Reduktionsproduktes.

Der salzsaure Auszug der Ätherlösung von der Zinkstaubdestillation wurde unter Überschichtung mit Äther und Soda alkalisch gemacht und durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird abdestilliert und das Destillat mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen der Salzsäurelösung erhält man farblose hygroskopische Krystalle, welche ein Chloroaurat vom Schmelzp. 234° und ein Chloroplatinat vom Schmelzp. 235° gaben und durch Analyse des Chloroaurats sich als *Trimethylamin* erwiesen.

0,1598 g Subst.: 0,0785 g Au.

$[(CH_3)_3N.HCl].AuCl_3$ Ber. Au 49,42 Gef. Au 49,13.

Desoxy-tetrahydro-sinomenin (I).

20 g Zinkstaub werden eine Stunde der Einwirkung von 5-proc. Sublimatlösung ausgesetzt. Der amalgamierte Zinkstaub wird darauf mit 5 g Sinomeninhydrochlorid und 50 ccm konz. Salzsäure in Reaktion gebracht. Nach dem Aufhören der lebhaften Gasentwicklung erwärmt man die Lösung auf dem Wasserbad und filtriert. Das Filtrat wird mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base mit Alkohol digeriert. Beim Abdestillieren des Alkohols scheidet sie sich in farblosen Blättern ab, welche, aus Aceton umkrystallisiert, bei 150—151° schmelzen.

Für die Analyse wird sie bei 130° im Vakuum getrocknet, wobei keine Abnahme stattfindet.

0,1124 g Subst.: 0,2978 g CO_2, 0,0911 g H_2O. — 0,1491 g Subst.: 6,5 ccm N_2 (20,5°, 770,6 mm). — 0,1070 g Subst.: 0,0889 g AgJ. — 0,1881 g Subst.: 0,1443 g AgJ. — 0,2775 g Subst.: 0,2093 g, 0,2336 g AgJ.

$C_{18}H_{25}NO_2.\frac{1}{2}H_2O$ Ber. C 72,91 H 8,85 N 4,73 CH_3O 10,45 CH_3 5,0
Gef. „ 72,28 „ 9,07 „ 4,95 „ 10,36 „ 6,96.

Molgew.-Best. nach der Siedemethode; Aceton ($K = 2,27$) als Lösungsmittel:

Digitized by Google

0,2818 g Subst.: Vol. 17 ccm, Siedepunkts-Erhöhung 0,12°. — 0,2818 g Subst.: Vol. 22 ccm, Siedepunkts-Erhöhung 0,095°.

$C_{18}H_{25}NO_2.\frac{1}{2}H_2O$ Ber. M 296,3 Gef. M 314,306.

Spec. Drehung:

$[\alpha]_D^{21} = +48{,}20°$; $\alpha_D^{21} = +0{,}57°$ (1-dm-Rohr, 0,1774 g in 15 ccm Alkohol).

Jodhydrat. 0,5 g der Base werden in wenigen Tropfen 2 n-Essigsäure gelöst und in der Wärme mit wäßriger Jodkaliumlösung versetzt. Beim Abkühlen der Lösung krystallisiert das Jodhydrat in Nadeln vom Schmelzp. 250—251°.

0,1555 g Subst.: 0,0890 g AgJ.

$C_{18}H_{25}NO_2.HJ$ Ber. J 30,57 Gef. J 30,93.

Jodmethylat. Weiße Nadeln (aus Wasser), Schmelzp. 265°.

0,1115 g Subst.: 0,2185 g CO_2, 0,0677 g H_2O. — 0,2542 g Subst.: 0,1392 g AgJ.

$C_{18}H_{25}NO_2.CH_3J$ Ber. C 53,14 H 6,57 J 29,27
Gef. „ 53,34 „ 6,79 „ 29,60.

Bei Einwirkung von Hydroxylamin und Semicarbazid bleibt Desoxy-tetrahydro-sinomenin unverändert, ebenso bei dem Versuch, die Base katalytisch zu hydrieren.

Die Reduktion des Dihydro-sinomenins nach Clemmensen führt auch zu Desoxy-tetrahydro-sinomenin.

Reduktion des Dihydro-thebainons nach Clemmensen.

Unterwirft man das Dihydro-thebainon der Clemmensenschen Reduktion, so erhält man aus Aceton farblose Blätter vom Schmelzp. 150—152° (unter Aufschäumen). Das Produkt bildet ein Jodhydrat vom Schmelzp. 250—251°. Durch Mischprobe dieser Base mit dem nach Speyer und Siebert dargestellten Dihydro-thebakodin findet man beide als identisch.

Nach Speyer und Siebert (B. 54, 1519 (1921)) aus Dihydrothebainon dargestellt.

Spez. Drehung:

$[\alpha]_D^{22} = -47{,}22°$; $\alpha_D^{22} = -0{,}76°$ (2 dm-Rohr, 0,1647 g in 20 ccm Alkohol).

Jodhydrat nach Speyer und Siebert (a. a. O.) bereitet. Schmelzpunkt 250—251°.[1])

[1]) Speyer und Siebert geben, wohl infolge eines Druckfehlers, den Schmelzp. mit 150—151° an.

Digitized by Google

Racemisation von Desoxy-tetrahydro-sinomenin mit Dihydro-thebakodin.

0,4820 g beider Basen werden heiß in wenig Aceton gelöst. Beim Erkalten scheiden sich körnige Krystalle ab, welche gegen 125° sintern und bei 132° unter Aufschäumen schmelzen.

0,1980 g Subst. in 20 ccm Alkohol (2-dm-Rohr): $\alpha_D^{24} = 0°$.

Hofmannscher Abbau des Desoxy-tetrahydro-sinomenins.

des-N-Methyl-desoxy-tetrahydro-sinomenin (II).

5 g Desoxy-tetrahydro-sinomenin-jodmethylat werden in 15 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Kalilauge (1:1) so lange gekocht, bis ein braun gefärbtes Öl sich abscheidet. Beim Erkalten verwandelt sich das Öl in eine feste Masse, die mit Äther digeriert wird. Nach Abdestillieren der ätherischen Lösung bleiben farblose Nadeln zurück, welche aus Äther umkrystallisiert werden. Schmelzp. 140°.

0,1059 g Subst.: 0,2937 g CO_2, 0,0817 g H_2O. — 0,1448 g Subst.: 6,8 ccm N_2 (15°, 755,3 mm).

$C_{19}H_{27}NO_2$ Ber. C 75,70 H 9,03 N 4,65
Gef. „ 75,66 „ 8,63 „ 5,46.

Spez. Drehung:
$[\alpha]_D^{21} = -41,59°$; $\alpha_D^{21} = -0,34°$ (1 dm-Rohr, 0,1635 g in 20 ccm CH_3OH).

Jodmethylat der des-Base. Die Base wird mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbad erwärmt, bis die einmal geschmolzene Masse wieder krystallinisch geworden ist; hygroskopische Krystalle.

0,1014 g Subst.: 0,0554 g AgJ.
$C_{20}H_{30}NO_2J$ Ber. J 29,65 Gef. J 29,5.

Das Jodmethylat wird in Wasser gelöst, mit frischem Silberchlorid in das Chlormethylat übergeführt, mit Kali ($^1/_4$ Gewichtsteil auf die Lösung) versetzt und abdestilliert bis auf die Hälfte. Hierbei scheidet sich unter starker Trimethylamin-Entwicklung (als Chloroaurat nachgewiesen) ein rotbraunes Öl ab, welches in Äther aufgenommen wird. Der rotbraune Ätherrückstand erstarrt krystallinisch, aus Petroläther umkrystallisiert, bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 93° (III).

0,1116 g Subst.: 0,3244 g CO_2, 0,0793 g H_2O.
$C_{17}H_{20}O_2$ Ber. C 79,64 H 7,87 Gef. C 79,31 H 7,96.

Digitized by Google

Molgew.-Best. nach der Siedemethode (Lösungsmittel: Aceton, $K = 2{,}27$).

0,3758 g Subst.: Vol. 12 ccm, Siedepunkts-Erhöhung 0,27°. — 0,3758 g Subst.: Vol. 14 ccm, Siedepunkts-Erhöhung 0,24°.

$C_{17}H_{20}O_2$ Ber. M 256 Gef. M 263, 254.

Spez. Drehung:

$[\alpha]_D^{17} = -181{,}6°$; $\alpha_D^{17} = -2{,}84°$ (2-dm-Rohr, 0,1564 g in 20 ccm Alkohol).

Trimethylamin-chloroaurat: 0,1082 g Subst.: 0,0530 g Au.

$[(CH_3)_3N.HCl].AuCl_3$ Ber. Au 49,43 Gef. Au 49,03.

Durch Kaliumpermanganat in Acetonlösung wird die Substanz erst in der Hitze angegriffen. Es konnte ein nicht weiter untersuchtes neutrales Produkt vom unscharfen Schmelzp. 115° isoliert werden.

Von Essigsäureanhydrid wird die Verbindung $C_{17}H_{20}O_2$ bei $^1/_4$ stündigem Kochen nicht verändert.

Reduktion von Dihydro-sinomenin mit Natriumamalgam.

5 g Dihydrobase werden in 30 ccm Wasser suspendiert und in einer mit Kork verstopften dickwandigen Flasche mit Natriumamalgam geschüttelt. Zuerst geht die Base mit roter Färbung in Lösung, die sich dann entfärbt. Hierauf wird noch mehr Natriumamalgam hinzugefügt und umgeschüttelt, bis beim Öffnen des Stopfens starker Druck sich bemerkbar macht. Hierauf wird das Gemisch auf dem Wasserbad etwa 20 Minuten lang erwärmt, vom Natriumamalgam getrennt, mit Salzsäure sauer gemacht und filtriert. Das Filtrat wird dann mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt, woraus eine amorphe Substanz vom Schmelzp. 95—105° (unter Aufschäumen) erhalten wird.

Für die Analyse wird die Substanz bei 50° im Vakuum getrocknet.

0,1003 g Subst.: 0,2698 g CO_2, 0,0838 g H_2O. — 0,1037 g Subst.: 0,0879 g AgJ.

$C_{18}H_{25}NO_3$	Ber.	C 71,25	H 8,31	CH_3O 10,23	
	Gef.	„ 70,84	„ 9,00	„ 11,2	.

Spez. Drehung:

$[\alpha]_D^{20} = +32{,}02°$; $\alpha_D^{20} = +0{,}44°$ (2-dm-Rohr, 0,1374 g in 20 ccm Alkohol).

Hydroxylamin läßt dieses Reduktionsprodukt unverändert.

Digitized by Google

Jodmethylat. Prismen vom Schmelzp. 268—272°.

Spez. Drehung:

$[\alpha]_D^{20} = +23{,}9°$; $\alpha_D^{20} = +0{,}37°$ (2-dm-Rohr, 0,1548 g in 20 ccm Methylalkohol).

Reduktion von Dihydro-thebainon mit Natriumamalgam.

Beim Behandeln des Dihydro-thebainons mit Natriumamalgam in derselben Weise wie beim Dihydro-sinomenin beschrieben, erhält man aus Äther kurze Prismen, welche gegen 135° sintern und bei 144° schmelzen. Das Produkt liefert kein Semicarbazon, bildet aber ein krystallinisches Jodmethylat vom Schmelzp. 278° (unter Aufschäumen).

Spez. Drehung: A. *Dihydro-thebainol.*

$[\alpha]_D^{18} = -46{,}2°$; $\alpha_D^{18} = -0{,}73°$ (2-dm-Rohr, 0,1578 g in 20 ccm Alkohol).

B. *Dihydro-thebainol-jodmethylat.*

$[\alpha]_D^{20} = -24{,}25°$; $\alpha_D^{20} = -0{,}46°$ (2-dm-Rohr, 0,1814 g in 20 ccm Methylalkohol).

Racemisation von des-Methoxy-dihydrosinomeninol-jodmethylat durch Dihydrothebainol-jodmethylat.

Je 0,3864 g beider *Basen* werden heiß in wenig Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich Nadeln aus, die, nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 270—272° (unter Zersetzung) zeigen.

Spez. Drehung:

$[\alpha]_D^{18} = 0°$ $\alpha_D^{18} = 0°$; (2-dm-Rohr, 0,2994 g in 20 ccm Methylalkohol).

Reduktion des Sinomenins mit Natriumamalgam.

Reduziert man das Sinomenin mit Natriumamalgam in derselben Weise wie beim Dihydro-sinomenin, erhält man eine in Aceton schwer, in Äther unlösliche amorphe Base vom Schmelzp. 180°. Sie bildet kein Semicarbazon.

0,1132 g Subst.: 0,2927 g CO_2, 0,0841 g H_2O. — 0,1307 g Subst.: 4,7 ccm N_2 (17°, 760 mm). — 0,1228 g Subst.: 0,0890 g AgJ.

$C_{18}H_{25}NO_3$	Ber.	C 71,25	H 8,31	N 4,62	CH_3O 10,23
	Gef.	„ 70,71	„ 8,32	„ 4,18	„ 9,58.

Spez. Drehung:

$[\alpha]_D^{17} = -11{,}24°$; $\alpha_D^{17} = -0{,}16°$ (2-dm-Rohr, 0,1424 g in 20 ccm Alkohol).

Jodmethylat: amorphes Pulver vom Zers.-Punkt 250°.

Digitized by Google

Synthese von Tetramethoxy-phenanthren.

α-3,4-Dimethoxyphenyl-2-nitro-3',4'-dimethoxy-zimtsäure.

9 g bei 100° im Vakuum getrocknetes homoveratrumsaures Natrium[1]) werden mit 9 g o-Nitro-veratrumaldehyd in 50 g Essigsäureanhydrid 50 Stunden unter mehrmaligem Umschütteln zwischen 110—120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt mischt man mit 100 ccm heißem Wasser und etwas Eisessig in einem Fraktionierkolben durch und dampft bei 50—60° im Vakuum ein. Wird die erstarrende Reaktionsmasse mit 100 ccm verd. Ammoniak und Äther übergossen und durchgeschüttelt, so bleibt das in Wasser schwer lösliche Ammoniumsalz der Tetramethoxy-zimtsäure ungelöst. Es wird abgesaugt, in Wasser suspendiert, mit Salzsäure angesäuert und erwärmt. So erhält man gelbe, körnige Krystalle, Schmelzp. 191—192°.

0,1743 g Subst.: 0,3756 g CO_2, 0,0772 g H_2O.

$C_{19}H_{19}NO_8$	Ber.	C 58,59	H 4,92
	Gef.	„ 57,95	„ 4,89.

α-3,4-Dimethoxyphenyl-2-amino-3',4'-dimethoxy-zimtsäure.

Zum auf 98° erhitzten Reduktionsgemisch, das aus 14 g Eisensulfat, 35 ccm Wasser und 35 ccm konz. Ammoniak bereitet wird, trägt man die warme Lösung von 3 g Nitrosäure in 70 ccm verdünntem Ammoniak allmählich ein und erhitzt auf dem Wasserbad noch $^1/_2$ Stunde. Das von Eisenschlamm befreite Filtrat wird stark abgekühlt, mit wenig Äther überschichtet und unter Kühlen vorsichtig unter Vermeidung eines zu großen Überschusses angesäuert. Die gelbe Fällung krystallisiert aus Methylalkohol in gelben, bei 146° schmelzenden Würfeln.

0,1154 g Subst.: 0,2710 g CO_2, 0,0618 g H_2O. — 0,1913 g Subst.: 6,1 ccm N_2 (15°, 763,3 mm).

$C_{19}H_{21}NO_6$	Ber.	C 63,5	H 5,9	N 3,9
	Gef.	„ 64,0	„ 6,0	„ 3,75.

[1]) Nach A. Pictet u. M. Finkelstein, A. 391, 33 (1912), bereitet.

Digitized by Google

Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäuren.

3 g Aminosäure werden in 60 ccm 25-proc. Schwefelsäure und 10 ccm Methylalkohol gelöst, unter Eiskühlung 14 ccm n-Natriumnitritlösung zugefügt, wobei die Lösung sich rot färbt. Nach 30 minutigem Ruhigstehen setzt man molekulares Kupfer zu und rührt kräftig um, wobei sich die Lösung unter Stickstoff-Entwicklung entfärbt und eine grauweiße Substanz sich ausscheidet. Der Niederschlag wird abgesaugt, durch verdünnten Ammoniak vom Kupfer befreit, dann schwach angesäuert. Die hierbei ausfallende Substanz wird aus Aceton umkrystallisiert. Zuerst scheiden sich farblose Blätter vom Schmelzp. 232—234° (VII). Die isomere Säure (VIII) ist leichter löslich in Äther, wodurch man sie von der anderen trennen kann. Schmelzp. 210°.

Analyse der Krystalle vom Schmelzp. 210°.

0,1042 g Subst.: 0,2540 g CO_2. 0,0519 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_6$ Ber. C 66,65 H 5,30 Gef. C 66,51 H 5,56.

Tetramethoxy-phenanthren (X).

0,6 g Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure vom Schmelzp. 210° und 12 g Eisessig werden 20 Stunden auf 250—260° erhitzt. Dann löst man in viel Äther, wäscht mit Wasser, dann mit Ammoniak, trocknet mit Pottasche und destilliert ab. Es hinterbleiben farblose Prismen, die, aus Aceton umkrystallisiert, den Schmelzp. 124—125° zeigen. *Pikrat*: rotbraune Nadeln vom Schmelzp. 123—125°.

Beim Zusammenschmelzen mit Dimethyl-sinomenol (aus Aceton umkrystallisiert, Schmelzp. 124—125°) tritt keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

Dasselbe gilt für das Pikrat.

α-3',4'-Dimethoxy-6'-bromphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxy-zimtsäure.

40 g bei 100° im Vakuum getrocknetes 6-brom-homoveratrumsaures Natrium[1]) werden mit 40 g Nitro-veratrumaldehyd innig verrieben und mit 200 g Essigsäureanhydrid 48 Stunden auf 100—110° erhitzt, wobei man mehrmals durchschüttelt. Nach der Reaktion wird das Produkt mit 300 ccm Wasser gekocht, mit Natron alkalisch gemacht und aus-

[1]) Nach R. Pschorr, A. **391**, 33 (1912), bereitet.

Digitized by Google

geäthert. Die wäßrige Schicht wird mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht und die ausgeschiedene gelbe Substanz wieder in Äther aufgenommen. Die aus der konz. Lösung ausgeschiedenen Krystalle, 30 g, werden aus Aceton umkrystallisiert. Gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 216°.

0,1341 g Subst.: 0,2431 g CO_2, 0,0502 g H_2O. — 0,2386 g Subst.: 0,0931 g AgBr.

$C_{19}H_{18}BrNO_8$	Ber.	C 48,72	H 3,87	Br 17,07
	Gef.	„ 49,45	„ 4,19	„ 16,61.

Reduktion zur Aminosäure.

In das auf 98° erhitzte Reduktionsgemisch aus 60 g Eisensulfat, 150 ccm Wasser und 180 ccm konz. Ammoniak, trägt man die warme Lösung von 10 g Nitrosäure in 75 ccm verdünntem Ammoniak allmählich unter kräftigem Umrühren ein und erhitzt auf dem Wasserbad noch eine Stunde. Hierauf wird die Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Ausbeute etwa 8 g. Man krystallisiert aus Methylalkohol um; gelbe Würfel vom Schmelzp. 187°.

0,1382 g Subst.: 0,2668 g CO_2, 0,0580 g H_2O. — 0,1534 g Subst. 0,0678 g AgBr.

$C_{19}H_{20}BrNO_6$	Ber.	C 52,06	H 4,6	Br 18,24
	Gef.	„ 52,66	„ 4,7	„ 18,80.

8-Brom-3,4,5,6-tetramethoxy-phenanthren-9-carbonsäure.

3 g Brom-aminosäure werden in 18 ccm Methylalkohol und 10 ccm 50-proc. Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 15 ccm n-Natriumnitritlösung diazotiert.

Die weitere Behandlung erfolgt, wie für die bromfreie Verbindung beschrieben. Man erhält aus Äther farblose Prismen vom Schmelzpunkt 187—188° (u. Zers.).

0,1077 g Subst.: 0,2122 g CO_2, 0,0386 g H_2O.

$C_{19}H_{17}BrO_6$	Ber.	C 54,18	H 4,07	Gef.	C 53,76	H 4,01.

3,4,5,6-Tetramethoxy-phenanthren-9-carbonsäure (VII).

2 g Brom-phenanthrencarbonsäure werden in 60 ccm n-Natronlauge und 20 ccm Alkohol gelöst, dann 8 g verkupfertes Zink (nach A. Wohl, D. R. P. 84891, bereitet) zugesetzt. Nach 27stündigem Kochen im Ölbad wird die Lösung vom Zinkstaub abfiltriert, der Alkohol auf dem Wasserbad verjagt und dann angesäuert. Dabei scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, welcher in Äther auf-

Digitized by Google

genommen wird. Aus der ätherischen Lösung erhält man farblose, bromfreie Würfel vom Schmelzp. 234°.

0,1151 g Subst.: 0,2792 g CO_2, 0,0548 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_6$ Ber. C 66,65 H 5,30 Gef. C 66,18 H 5,32.

Mol.-Gew.-Best. nach der Siedemethode; Aceton ($K = 2,27$) als Lösungsmittel.

0.1155 g Subst.: Vol. 11,5 ccm, Siedepunkts-Erhöhung 0,06°.

$C_{19}H_{18}O_6$ Ber. M 342 Gef. M 379,8.

Beim Zusammenschmelzen mit der Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure vom Schmelzp. 210° schmolz diese Substanz bei 195—200°, mit derjenigen vom Schmelzpunkt 232 bis 234° dagegen zeigte sie keine Schmelzpunktserniedrigung.

Katalytische

Reduktion des Thebainons zu β-Dihydro-thebainon (XIII).

3 g Thebainon werden mit $^n/_{20}$-Salzsäure neutralisiert und mit 0,5 g Tierkohle und 3 ccm 1-proc. Palladiumchlorürlösung unter Wasserstoff geschüttelt. Nach etwa 4 Stunden ist die Reduktion fast beendet unter Aufnahme von 200 ccm H_2. Die Lösung wird von der Palladiumkohle abfiltriert, mit Ammoniak alkalisch gemacht und der dabei ausfallende, schwach rote Niederschlag in Chloroform geschüttelt. Nach Trocknen und Abdestillieren des Chloroformauszugs bleibt eine schwach rosarote sirupöse Substanz zurück, welche mit Äther digeriert wird. Der Rückstand wird nochmals in Petroläther aufgenommen und abdestilliert. Beim Stehenlassen im Exsiccator mit einigen Tropfen Methylalkohol krystallisieren sternförmig gruppierte Nadeln, welche gegen 62—64° sintern und bei 76° schmelzen. *Pikrat*: gelbe Nadeln vom Schmelzp. 245°.

0,1792 g Subst.: 0,4718 g CO_2, 0,1265 g H_2O.

$C_{18}H_{23}NO_3$ Ber. C 71,71 H 7,69 Gef. C 71,82 H 7,89.

Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{17} = -83,94°$; $\alpha_D^{17} = -1,95°$ (2-dm-Rohr, 0,2323 g in 20 ccm Alkohol).

Die Base bildet kein krystallinisches Jodmethylat.

Semicarbazon. 0,5 g Substanz, 0,5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0,5 g Natriumacetat werden mit wenig Wasser

Digitized by Google

15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Die durch Soda ausgeschiedene basische Substanz wird auf Ton getrocknet und mit Essigester digeriert. Der Essigesterauszug wird konzentriert und einige Tropfen Äther hinzugefügt. So scheidet sich ein krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 199—201° (unter Zersetzung) aus. Fast unlöslich in Äther.

0,1162 g Subst.: 15,2 ccm N_2 (21°, 750,8 mm).

$C_{18}H_{23}NO_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ Ber. N 15,64 Gef. N 14,73.

Reduktion des Dihydro-oxycodeinons zu Dihydro-oxythebacodin (XIX).

3 g Dihydro-oxycodeinon werden in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst und nach Clemmensen reduziert nach derselben Methode wie beim Sinomenin beschrieben. Als Reduktionsprodukt erhält man eine krystallinische Substanz, die, aus Äther umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 138—39° gibt.

0,1106 g Subst.: 0,2887 g CO_2, 0,0823 g H_2O. — 0,1056 g Subst.: 0,0897 g AgJ.

$C_{18}H_{25}NO_3$	Ber.	C 71,3	H 8,2	CH_3O	10,24
	Gef.	„ 71,22	„ 8,33	„	11,13.

Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{25} = -58{,}15°$; $\alpha_D^{25} = -0{,}66°$ (2 dm-Rohr, 0,1135 g in 20 ccm Aceton).

Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff. (Amyläther als Lösungsmittel). 0,1242 g Subst. in 15 ccm Amyläther: 33,8 ccm CH_4-Gas (23°, 763,3 mm). Blindversuch: 13,2 ccm CH_4 (23°, 763 mm).

$C_{18}H_{23}NO(OH)_2$ Ber. CH_4 18,3 ccm (korr.) Gef. CH_4 19,3 ccm (korr.).

Einwirkung von Silbernitrat auf das Sinomenin.[1])

5 g Sinomenin werden in 100 ccm Wasser suspendiert und mit Silbernitratlösung (6,2 g Silbernitrat : 10 ccm Wasser) versetzt; nach 36 stündig. Stehen wird das abgeschiedene Dehydro-sinomenin-nitrat abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Es bildet farblose Nadeln und zersetzt sich nicht bis 280°.

[1]) K. Goto, Journ. Chem. Soc. Japan **44**, 825 (1925).

Digitized by Google

0,1191 g Subst.: 0,2542 g CO_2. 0,0705 g H_2O. — 0,1400 g Subst.: 8,0 ccm N_2 (17°, 763,3 mm).

$C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HNO_3$	Ber.	C 58,15	H 6,17	N 7,14
	Gef.	„ 58,23	„ 6,62	„ 6,66.

Dehydro-sinomenin. Die aus dem Nitrat gewonnene freie Base wird aus Benzol umkrystallisiert. Nadeln, Schmelzpunkt 218—220°.

0,1175 g Subst.: 0,2967 g CO_2, 0,0740 g H_2O. — 0,1212 g Subst.: 4,0 ccm N_2 (16°, 762,6 mm). — 0,1286 g Subst.: 0,1688 g AgJ.

$C_{19}H_{23}NO_4$	Ber.	C 69,30	H 6,99	N 4,25	$2CH_3O$ 18,83
	Gef.	„ 68,90	„ 7,04	„ 3,86	„ 17,34.

Mol.-Gew.-Best. nach Rast.

0,0131 g Subst. in 0,1243 g Campher: $\Delta = 7°$. — 0,0237 g Subst. in 0,1803 g Campher: $\Delta = 8°$.

$2C_{19}H_{23}NO_4$ Ber. M 658,4 Gef. M 607, 257.

Spez. Drehung:

$[\alpha]_D^{12} = +97{,}38°$; $a_D^{12} = +1{,}19°$ (2-dm-Rohr, 0,1222 g in 30 ccm $CH_3 \cdot OH$).

Katalytische Reduktion des Dehydro-sinomenins mit Palladiumkolloid.

15 g Dehydro-sinomenin werden in 150 ccm Eisessig gelöst und mit 150 ccm Palladiumkolloidlösung (aus 150 ccm 2-proc. Palladiumchlorürlösung bereitet) unter Wasserstoff geschüttelt. Wasserstoffaufnahme etwa 1000 ccm.

Die aus dem Reaktionsprodukt in Freiheit gesetzte Base wird aus Methylalkohol umkrystallisiert, dann aus Benzol. Man erhält sie so als seidenartige Nadeln. Sintert gegen 220° und zersetzt sich bei 271°.

0,1142 g Subst.: 0,2890 g CO_2, 0,0774 g H_2O. — 0,2320 g Subst.: 0,3316 g, 0,1344 g AgJ.

$C_{19}H_{25}NO_4$	Ber.	C 68,86	H 7,60	$2CH_3O$ 18,74	CH_3	4,53
	Gef.	„ 69,03	„ 7,59	„ 19,32	„	3,70.

Mol.-Gew.-Best.

I. Nach Rast: 0,0127 g Subst. in 0,2157 g Campher: $\Delta = 7°$. — 0,0172 g Subst. in 0,3194 g Campher: $\Delta = 6{,}5°$.

Ber. M 331 Gef. M 336, 331.

II. Nach Landsberger (Methylalkohol als Lösungsmittel, konst. Best. zu 1,34). 0,1648 g Subst.: Vol. 22 ccm, Siedepunkts-Erhöhung 0,03°.

Ber. M 331,2 Gef. M 334,6.

Digitized by Google

Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{24} = +171{,}16°$; $\alpha_D^{24} = +2{,}71°$ (2-dm-Rohr, 0,1579 g in 20 ccm Alkohol).

Iso-dihydro-sinomenin-jodmethylat.

0,1598 g Subst.: 0,2905 g CO_2, 0,0880 g H_2O. — 0,1315 g Subst.: 0,6470 g AgJ.

$C_{19}H_{25}NO_4 \cdot CH_3J$	Ber.	C 50,73	H 5,96	J 26,82
	Gef.	„ 49,60	„ 6,16	„ 26,56.

Iso-dihydro-sinomenin-oxim. Schmelzp. 245—250° (u. Zersetzung).

0,2000 g Subst.: 12,7 ccm N_2 (16°, 762,5 mm).

$C_{19}H_{25}NO_3 : NOH$ Ber. N 8,09 Gef. N 7,24.

Einwirkung von Silbernitrat auf Dihydro-sinomenin.

2 g Dihydro-sinomenin werden in wenig Wasser suspendiert und 20 ccm 10-proc. Silbernitratlösung zugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich schwarzrot und bildet einen Silberspiegel. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Lösung abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und die von Silberchlorid befreite Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht. Es scheidet sich eine weiße Substanz ab, welche durch Aceton in einen löslichen und einen unlöslichen Teil getrennt wird.

Acetonlöslicher Teil: krystallisiert aus Aceton in rhombischen Blättern, aus Benzol in seidenartigen Nadeln vom Zersetzungsp. 271° (bei 220° Sintern).

Mol.-Gew.-Best. nach Rast. 0,0155 g Subst. in 0,2821 g Campher $\Delta = 7{,}5°$.

$C_{19}H_{25}NO_4$ Ber. M 331 Gef. M 293,1.

Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{32} = +169{,}1°$; $\alpha_D^{32} = +3{,}6°$ (2-dm-Rohr, 0,2130 g in 20 ccm CH_3OH).

Das Gemisch mit Dihydro-sinomenin (Schmelzp. 199°) schmilzt bei 190°, während die Mischprobe mit dem Iso-hydro-sinomenin keine Schmelzpunktserniedrigung zeigt.

Acetonunlöslicher Teil: die Substanz wird in wenig Methylalkohol gelöst und etwas Aceton zugesetzt, wobei feine Nadeln vom Schmelzp. 270° sich ausscheiden.

Mol.-Gew.-Best. nach der Siedemethode; Methylalkohol ($K = 1{,}34$) als Lösungsmittel.

0,1382 g Subst.: Vol. 10 ccm, Siedepunkts-Erhöhung 0,03°.

$2C_{19}H_{25}NO_4$ Ber. M 604,8 Gef. M 617.

Digitized by Google

Spez. Drehung:
$[\alpha]_D^{13} = +113{,}8°$; $\alpha_D^{13} = +1{,}04°$, 2 dm-Rohr, 0,0914 g ψ-Thebainon in 20 ccm CH_3OH).

Einwirkung von Silbernitrat auf Thebainon.

3 g Thebainon werden mit 3 g Silbernitrat in derselben Weise wie beim Dihydro-sinomenin zur Einwirkung gebracht. Man erhält farblose Nadeln, die leicht an der Luft verwittern, bei 110° (im Vakuum) getrocknet, zersetzt sich die Substanz bei 227°.

0,1142 g Subst.: 0,3013 g CO_2, 0,0736 g H_2O. — 0,1391 g Subst.: 0,3684 g CO_2, 0,0877 g H_2O.

$C_{18}H_{21}NO_3$ Ber. C 72,20 H 7,07 Gef. C 72,11 H 7,14.

Mol.-Gew.-Best. I. Nach Rast: 0,0124 g Subst. in 0,1273 g Campher: $\Delta = 10°$. — 0,0238 g Subst. in 0,1954 g Campher: $\Delta = 14°$. — 0,0163 g Subst. in 0,1967 g Campher: $\Delta = 10°$.

II. Nach Landsberger, Aceton ($K = 2{,}27$) als Lösungsmittel: 0,2344 g Subst.: Vol. 18 ccm, Siedepunkts-Erhöhung 0,09°. — 0,4842 g Subst.: Vol. 24 ccm, 26 ccm, Siedepunkts-Erhöhung 0,14°, 0,135°.

$C_{18}H_{21}NO_3$ Ber. M 299 Gef. M I. 355, 348, 332 II. 328, 327, 313.

Spez. Drehung:
$[\alpha]_D^{16} = -339{,}5°$; $\alpha_D^{16} = -4{,}59°$ (2-dm-Rohr, 0,1352 g in 20 ccm Aceton).

ψ-Thebainon-semicarbazon. Zersetzungspunkt über 290° (aus $CH_3.OH$ umkrystallisiert). 0,1540 g Subst.: 20,0 ccm N_2 (19°, 760,9 mm).

$C_{18}H_{21}NO_2{:}N.NH.CO.NH_2$ Ber. N 15,73 Gef. N 14,94.

Katalytische Reduktion des ψ-Thebainons mit Palladium-Tierkohle.

2 g ψ-Thebainon werden mit $^n/_{20}$-Salzsäure neutralisiert und mit 0,5 g Tierkohle und 1,5 ccm 1-proc. Palladiumchlorürlösung unter Wasserstoff geschüttelt. Als Reduktionsprodukt erhält man aus Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmelzp. 270° (u. Zersetzung).

0,0994 g Subst.: 0,2594 g CO_2, 0,0689 g H_2O.

$C_{18}H_{23}NO_3$ Ber. C 71,71 H 7,69 Gef. C 71,2 H 7,71.

Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0,0148 g Subst. in 0,2133 g Campher $\Delta = 8°$.

$C_{18}H_{23}NO_3$ Ber. M 301 Gef. M 347.

Spez. Drehung:
$[\alpha]_D^{25} = -71{,}77°$; $\alpha_D^{25} = -0{,}75°$ (2-dm-Rohr, 0,1045 g in 20 ccm Aceton).

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 28. März 1929.)

Zur chemischen Charakterisierung der Schwefel–Stickoxydverbindungen des einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels;

von *W. Manchot* und *G. Lehmann.*

Kürzlich wurden an anderer Stelle[1]) noch einmal die Gründe kurz besprochen, welche für die Annahme der einwertigen Stufe des Eisens, Kobalts und Nickels in ihren Schwefel–Stickoxydverbindungen sprechen. Im folgenden soll der damals nur andeutungsweise behandelte *Vergleich des chemischen Verhaltens von Hyponitriten einerseits und dieser Schwefel–Stickoxydverbindungen des Eisens, Kobalts und Nickels andererseits* etwas ausführlicher behandelt werden. Tatsächlich verraten alle diese Schwefel–Eisen–Stickoxydverbindungen ihren Charakter als echte NO-Verbindungen dadurch, daß sie bei der Zersetzung mit verdünnter Säure große Mengen von NO liefern. Solche Versuche hat zuerst Bellucci[2]) ausgeführt, welcher bei dem Pavelschen schwarzen und roten Salz das Auftreten von NO und N_2O beobachtete. Nach unseren Versuchen tritt neben NO und N_2O auch immer Stickstoff in kleiner Menge auf. Außerdem lassen sich die gefundenen Werte an NO, N_2O und N_2 nicht genau, sondern nur im Prinzip reproduzieren. Es liegt dies daran, daß es unmöglich ist, die Zersetzung durch die Säure in jedem Fall genau gleichmäßig zu leiten.

Für die Feststellung des gleichzeitigeu Auftretens von NO, N_2O und N_2 war es zunächst notwendig, eine Methode auszuarbeiten. Erhebliche Schwierigkeiten bereitet hier die große Löslichkeit von N_2O, welche nach einer von G. Lehmann ausgearbeiteten und durch Leerversuche kontrollierten Methode einigermaßen überwunden werden konnte. Diese wurde folgendermaßen ausgeführt: Das bei der Zer-

[1]) B. 62, 683 (1929). [2]) G. 38, 285 (1908).

Digitized by Google

setzung mit Säuren entstehende Gasgemisch wird über konz. Kalilauge (1 : 1) aufgefangen und sein Volumen abgelesen. Hierauf wird es in eine Nitrometerbürette mit Doppelhahn und Aufsatztrichter übergeführt, welche ebenfalls Kalilauge 1 : 1 als Sperrflüssigkeit enthält, und überschüssiger, stickstoffreier Sauerstoff zugefügt. Das NO wird oxydiert und absorbiert. Hierauf nimmt man den überschüssigen Sauerstoff durch Pyrogallol in konz. Kalilauge weg und wäscht die Lauge mit Wasser heraus. Indem sich hierbei N_2O in Wasser löst, verbleibt als Rest Stickstoff. Die Methode ist der Natur der Sache nach für die Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Rohgases NO, N_2O und N_2 nicht sehr genau.

Wir haben, um den Einfluß der bei der Zersetzung entstehenden Schwefelverbindungen wie z. B. H_2S auszuschalten, nach dem Vorgang von Bellucci Silbersulfat zugesetzt und die Zersetzung teils mit wäßrigem Silbersulfat allein, teils mit Silbersulfat und verdünnter Schwefelsäure durchgeführt.

Nickelverbindungen. Zersetzung mit 25 ccm H_2O und 2 g Ag_2SO_4.

$Ni(NO)(S_2O_3)_2K_2 + 2H_2O$. — 0,0455 g Ni, 4,2 ccm NO + 4,4 ccm N_2O + 1,1 ccm N_2 (red.), entsprechend 15,2 ccm NO (red.).

Ber. 17,3 ccm.

$Ni(NO)SC_2H_5$. — 0,1025 g Ni, 10,2 ccm NO + 11,0 ccm N_2O + 2,8 ccm N_2 (red.), entsprechend 37,8 ccm NO (red.).

Ber. 39,1 ccm.

Zersetzung mit 25 ccm H_2SO_4 (10 Proc.) und 2 g Ag_2SO_4.

$Ni(NO)(S_2O_3)_2K_2 + 2H_2O$. — 0,1100 g Ni, 8,8 ccm NO + 13,1 ccm N_2O + 3,3 ccm N_2 (red.), entsprechend 41,6 ccm NO (red.).

Ber. 42,0 ccm.

Dem gefundenen $N_2O + N_2$ entsprach auf N_2 umgerechnet ungefähr 1 Äquivalent verbrauchter Sauerstoff pro Atom Ni.

Gef. 3,3 N_2 Ber. 4,3 Gef. 8,3 ccm Ber. 9,7
Gef. 9,8 ccm N_2 Ber. 10,5.

Kobaltverbindungen. 25 ccm H_2SO_4 (10 Proc.) und 2 g Ag_2SO_4.

$Co(NO)_2(S_2O_3)_2K_2$. — 0,0744 g Co, 23,6 ccm NO + 15,9 ccm N_2O + 2,6 ccm N_2 (red.), entsprechend 60,6 ccm NO (red.).

Ber. 56,5 ccm.

0,0680 g Co, 33,9 ccm NO + 8,0 ccm N_2O + 1,7 ccm N_2 (red.), entsprechend 53,3 ccm NO (red.).

Ber. 51,7 ccm.

$Co(NO)_2SC_6H_5$.[1]) — 0,0436 g Co, 9,3 ccm NO + 9,5 ccm N_2O + 2,4 ccm N_2 (red.), entsprechend 33,1 ccm NO (red.).

Ber. 33,1 ccm.

[1]) Dargestellt von H. Hammerschmid.

Digitized by Google

0,0492 g Co, 11,1 ccm NO + 11,7 ccm N_2O + 2,4 ccm N_2 (red.), entsprechend 39,3 ccm NO (red.).

Ber. 37,4 ccm.

Eisenverbindungen. 25 ccm H_2SO_4 (10 Proc.) und 2 g Ag_2SO_4.

$Fe(NO)_2SK + 2H_2O$. — 0,0402 g Fe, 25,7 ccm NO + 3,0 ccm N_2O + 0,9 ccm N_2 (red.), entsprechend 33,5 ccm NO (red.).

Ber. 32,3 ccm.

$Fe(NO)_2SC_2H_5$. — 0,1582 g Substanz, 11,2 ccm NO + 10,2 ccm N_2O + 4,6 ccm N_2 (red.), entsprechend 40,8 ccm NO (red.).

Ber. 40,0 ccm.

0,1516 g Substanz, 25,5 ccm NO + 3,5 ccm N_2O + 1,6 ccm N_2 (red.), entsprechend 35,7 ccm NO (red.).

Ber. 38,4 ccm.

$Fe(NO)_2S_2O_3K + H_2O$. — 0,0173 g Fe, 7,9 ccm NO + 2,3 ccm N_2O + 1,2 ccm N_2 (red.), entsprechend 14,9 ccm NO (red.).

Ber. 13,9 ccm.

Die Reduktion des Stickoxydes zu Stickoxydul und Stickstoff beruht darauf, daß das einwertige Metall zur zweiwertigen Stufe, beim Eisen zu einem sehr geringen Betrage auch zur dreiwertigen, oxydiert wird. Versuche, die Beträge an N_2O und N_2 in stöchiometrische Beziehung zur Oxydation des angewendeten Metalls zu bringen, stießen indessen auf allzu große Schwierigkeiten bezüglich genügend genauer Durchführung. Beim Nickel lieferten sie einigermaßen befriedigende Werte, während sie beim Kobalt und noch mehr beim Eisen ziemliche Schwankungen zeigten, d. h. es traten neben solchen Werten, welche der Oxydation entsprachen, auch zu große und gelegentlich zu kleine Werte auf; dies ist einerseits auf die unvermeidlichen Versuchsfehler bei der Bestimmung von NO, N_2O und N_2 nebeneinander, andererseits darauf zurückzuführen, daß noch andere in die Messung und Rechnung nicht eingehende Reduktionsprodukte des NO, z. B. NH_3, in wechselndem Betrage auftreten können, und daß auch die schwefelhaltigen Spaltungsprodukte beim Kochen eine gewisse Reduktion des NO herbeiführen; denn beim Kochen mit verdünnter Säure allein, ohne Silbersulfat, wurde eine reichlichere Reduktion des Stickoxydes zu Stickstoff als bei Gegenwart von Silbersulfat beobachtet. Die redu-

Digitized by Google

zierenden Verbindungen HSR werden durch Ag_2SO_4 nicht genügend festgelegt, zumal im Falle der Mercaptide. Namentlich hier, aber auch sonst, machten sich schwer lösliche eisenhaltige Zersetzungsprodukte störend bemerkbar, indem sie genaues Titrieren des Eisens verhinderten.

Es genügt aber für den Vergleich mit Hyponitrit völlig die Feststellung, daß die *sämtlichen Eisen-, Kobalt- und Nickelverbindungen dieses Typus bei der Zersetzung mit Säuren eine große Menge* NO *liefern*, welche meist weit über die Hälfte des gesamten in der Verbindung vorhandenen Stickstoffes hinausgeht.

Vergleichen wir nun dieses Verhalten der Schwefel—Stickoxyd-Verbindungen des Eisens, Kobalts und Nickels mit dem Verhalten der Hyponitrite. Während man früher annahm, die untersalpetrige Säure zerfalle glatt in Stickoxydul und Wasser, hat Hantzsch[1]) angegeben, daß bei dieser Zersetzung in einem sehr geringen Betrage auch Salpetersäure entstehe. Nach Divers[2]) kommt aber nur eine Zersetzung in N_2O und Wasser in Betracht, und die Beobachtungen von Hantzsch beruhen nach ihm auf einer Verunreinigung des Hyponitrits. Später hat sich Chandra Ray[3]) mit der Zersetzung der Hyponitrite durch Säuren noch einmal beschäftigt. Er findet, daß bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure das Zersetzungsprodukt in der Hauptsache Stickoxydul und Stickstoff ist und daneben etwas Salpetersäure auftritt, welche letztere aber nach Divers, dessen Arbeiten Ray weder erwähnt noch berücksichtigt, auf Verunreinigung des nach Hantzsch dargestellten Silberhyponitrits zurückzuführen ist. Auf jeden Fall tritt nach Ray *kein Stickoxyd* bei der Zersetzung von Hyponitrit durch verdünnte Schwefelsäure auf. Wir haben mit Präparaten, die nach der Hantzschschen Vorschrift hergestellt waren, ähnliche Erfahrungen gemacht. Es bildete sich mit verdünnter Schwefelsäure überwiegend N_2O neben einer beträchtlichen Menge von Stickstoff, aber *kein* Stick-

[1]) A. **292**, 317 (1896); **299**, 67 (1898).
[2]) P. Ch. S. 1898/99, 222. [3]) Soc. **91**, 1866 (1907).

Digitized by Google

oxyd, und Salpetersäure nur in Spuren. Auf jeden Fall ist hiernach klar, daß Hyponitrite mit verdünnter Schwefelsäure nicht wie die Schwefel–Stickoxyd-Verbindungen des Eisens, Kobalts und Nickels in überwiegender Menge Stickoxyd liefern.

Von Interesse ist noch das Verhalten der Schwefel–Stickoxydverbindungen des Kobalts und Nickels bei der Zersetzung durch verdünnte Säure *unter Zusatz von Ferrisulfat.* Durch Eisen-(III)-salz wird die Menge des Stickoxydes bei der Zersetzung vergrößert mit der Wirkung, daß N_2O ganz oder fast ganz verschwindet. Wir erklären diesen Vorgang so, daß jetzt die Oxydation des einwertigen Eisens zur zweiwertigen Stufe großenteils vom dreiwertigen Eisen übernommen wird, aber nicht vollständig, insofern auch jetzt sich noch Stickstoff findet. Cambi[1]), welcher 1909 bereits derartige Versuche mit dem Pavelschen Salz $Fe_4(NO)_7S_3K$ ausgeführt hat, gibt an, daß bei dieser Zersetzung in Gegenwart von Ferrisalz das gesamte gebundene NO in Form von Stickoxyd frei werde.

Wir fanden bei der Zersetzung des Dinitroso-kobalt(I)-thiosulfats, daß Zusatz von Ferrisulfat die Reduktion des Stickoxydes vermindert und insbesondere das Auftreten von N_2O zurückdrängt. Aber wir fanden hier ebenso wie beim Eisen *nicht,* daß *nur* NO entwickelt wird. Es ist ja auch leicht zu verstehen, daß die Oxydation des einwertigen Eisens zur zweiwertigen Stufe auch in Gegenwart von Eisen-(III)-salz doch zu einem gewissen Betrage noch so verlaufen wird, wie sie ohne Zusatz von Eisen-(III)-salz vor sich geht, nämlich so, daß NO reduziert wird und somit nur eine *teilweise* Entlastung des NO als Oxydans erfolgt.

Es ist möglich aber nicht notwendig, daß der Übergang von NO in N_2O und N_2 teilweise über die untersalpetrige Säure geht, indem das bei der Zerstörung der Verbindung frei werdende NO teilweise in letztere verwandelt wird.

Wenn man dagegen *Hyponitrit* mit verdünnter Schwefelsäure *bei Gegenwart von Ferrisulfat* zerlegt, so findet man

[1]) G. **39**, 370 (1909).

Digitized by Google

durchaus nicht, daß jetzt NO auftritt, sondern man findet NO ebensowenig wie das ohne Zusatz von Ferrisalz der Fall war.

Hiermit kommen wir zu dem bündigen Schluß, daß *Hyponitrite sich bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren durchaus anders verhalten wie die Schwefel–Stickoxyd-Verbindungen des Kobalts, Eisens und Nickels, indem letztere bei dieser Zersetzung große Mengen von* NO *geben, Hyponitrite aber nicht.*

Dem entspricht auch, daß diese Schwefel–Stickoxyd-Verbindungen beim Liegen an der Luft sich mehr oder weniger rasch vollständig verändern. Besonders bei den Mercaptiden des Kobalts und Nickels ist die Erscheinung auffallend, aber auch bei den anderen Verbindungen sehr deutlich. Nach einigem Aufbewahren in verschlossener Flasche findet man den Raum über den festen Substanzen immer mit *braunen Dämpfen* erfüllt, begleitet von zunehmender Verfärbung, welche bei der genannten Nickelverbindung durch Weißwerden besonders auffällig ist. *Hyponitrite* zeigen *nicht* eine derartige Erscheinung.

Übrigens war Cambi a. a. O. schon zu dem Schluß gekommen, daß die NO-Gruppen in den Schwefel–Eisen–Stickoxydverbindungen sich *nicht* wie Hyponitritreste verhalten. Anstatt aber hieraus den weiteren folgerichtigen Schluß zu ziehen, daß kein Hyponitrit vorhanden ist und die NO-Gruppen als neutrale Moleküle gebunden sind, tut Cambi *den Tatsachen Gewalt an* zugunsten der experimentell nicht begründeten Hypothese, daß hier ein unbekanntes Isomeres von $(NO)'$ auftrete.

Indem ich im übrigen auf die kürzlich an anderer Stelle publizierte Erörterung[1]) hinweise, möchte ich nur noch folgendes hinzufügen: Die einseitige Erörterung der Konstitution der Schwefel–Stickoxyd-Verbindungen unter Beschränkung auf die Eisenverbindungen, wie sie früher infolge des Fehlens der entsprechenden Kobalt- und Nickelverbindungen sich ergab, führt beim Heranziehen der Nickelverbindungen sogleich ad absurdum: denn wenn das NO

[1]) B. 62, 683 (1929).

Digitized by Google

durch das zweiwertige Eisen reduziert würde, indem letzteres dreiwertig wird, so müßte offenbar bei der Entstehung der Nickelverbindungen (NO)NiSR, wo man vom zweiwertigen Nickel ausgeht, diese Reduktion des NO durch den Übergang des Nickels in die *dreiwertige* Form erfolgen. Man kommt also gar nicht darum herum, mit einer *ungewöhnlichen* Wertigkeit des Nickels zu operieren, ganz ähnlich wie dies kürzlich von Manchot und Davidson a. a. O. für das Eisen gelegentlich der Darstellung des Dinitroso-eisen-(II-) xanthogenats $Fe(NO)_2(SCSOC_2H_5)_2$ dargetan worden ist.

Die Konstitution der Schwefel–Stickoxyd-verbindungen des einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels;

von *W. Manchot.*

Die ersten allerdings noch nicht gut definierten Vertreter der Schwefel–Eisen–Stickoxydverbindungen wurden von Roussin 1858 aufgefunden. Später haben Pavel und K. A. Hofmann gut definierte Verbindungen dieser Art dargestellt.[1]) Hierzu sind seit 1926 durch die Arbeiten von Manchot und seinen Mitarbeitern Gall, Kolb, Glud, Kaess, Davidson und Hammerschmid[2]) die Verbindungen Nr. 6—14 der nachfolgenden Zusammenstellung[3]) hinzugekommen, namentlich durch die Entdeckung der Schwefel–Stickoxydverbindungen des Kobalts und des Nickels.

---

[1]) Hierzu kommen noch einige Varianten, welche im Austausch von Kalium gegen andere Metalle oder Ammonium bestehen.

[2]) Nr. 9, 10, 13, 14 nach noch nicht veröffentlichten Versuchen.

[3]) 1 u. 2, sind von Pavel, 3—5 von K. A. Hofmann dargestellt.

Digitized by Google

1. $Fe(NO)_2SK$
2. $Fe_4(NO)_7S_3K$
3. $Fe(NO)_2SC_2H_5$
4. $Fe(NO)_2SC_6H_5$
5. $Fe(NO)_2S—SO_3K$
6. $Fe(NO)_2S—SO_3K.K_2S_2O_3$
7. $Fe(NO)_2(SCSOC_2H_5)_2$
8. $Co(NO)_2S—SO_3K.K_2S_2O_3$
9. $Co(NO)_2SC_2H_5$
10. $Co(NO)_2SC_6H_5$
11. $Ni(NO)S—SO_3K.K_2S_2O_3$
12. $Ni(NO)SC_2H_5$
13. $Ni(NO)SC_6H_5$
14. $Ni(NO)SC_6H_5.C_5H_5N$

Die Eisen- und Kobaltverbindungen gehören mit Ausnahme von Nr. 2 und Nr. 7 sämtlich dem gleichen Typus $Fe(NO)_2SR$ bzw. $Co(NO)_2SR$ an, während die Nickelverbindungen abweichend von ihnen nur *ein* NO im Molekül enthalten, somit einen anderen Typus $Ni(NO)SR$ vorstellen. Die in früheren Arbeiten begründete Folgerung, daß das NO in diesen Verbindungen als *Neutralteil* fungiert, führt in Verbindung mit der anderen Tatsache, daß der Rest SR saure Funktionen haben muß zu dem Schluß, daß Eisen, Kobalt und Nickel hier einwertig auftreten. Eine Abweichung zeigt sich in der Verbindung Nr. 7, in welcher, wie an anderer Stelle[1]) dargelegt wurde, das Eisen *zweiwertig* ist und in der von Pavel gefundenen Verbindung Nr. 2, welche drei einwertige und ein zweiwertiges Eisenatom enthält. Das Befremdende, das die Annahme von einwertigem Eisen zuerst haben mochte, hat inzwischen an Gewicht bedeutend verloren, seitdem es Manchot und Gall[1]) gelungen ist[2]), das einwertige Mangan aufzufinden und durch die wohldefinierte Verbindung K_5MnCy_6 zu charakterisieren. Die beim Eisen auf die dreiwertige und zweiwertige Stufe beschränkte Reihe der Cyanide ist somit beim Mangan in der Richtung fallender Wertigkeit vollständig:

K_5MnCy_6	—
K_4MnCy_6	K_4FeCy_6
K_3MnCy_6	K_3FeCy_6.

Das Cyanür des einwertigen Mangans K_5MnCy_6 ist sogar beständiger wie die Cyanide der beiden höheren Wertigkeitsstufen. Die Elektronenkonfiguration nach der Sidgwickschen Regel berechnet ergibt hier für K_5MnCy_6

[1]) B. **60**, 197 (1927); B. **61**, 1135 (1928).
[2]) B. **62**, 681 (1929).

Digitized by Google

den Betrag 25 + 11 = 36 (Krypton), während beim Eisen der Krypton–Typus schon mit K_4FeCy_6 erreicht ist. Vielleicht bedarf es aber nur eines glücklichen Griffes, um auch bei den Cyaniden oder anderen Eisenverbindungen die einwertige Stufe zu erreichen. Andererseits läßt sich das komplexe Cyanür des zweiwertigen Kobalts nach Grube[1]) in Lösung zur einwertigen Stufe reduzieren. Es existiert also eine vollständige Reihe einwertig auftretender benachbarter Elemente, welche vom Mangan über Eisen, Kobalt und Nickel zum Kupfer geht.

Was die *Reduktion zur einwertigen Stufe* angeht, so erfolgt sie über ein meist labiles Zwischenprodukt[2]) vom Typus $Fe(NO)_2(SR)_2$ so, daß durch NO ein Rest SR in Form von NO.SR z. B. $NOSC_2H_5$ abgespalten wird und zugleich Auffüllung auf 2 Moleküle NO eintritt.[3]) Hieran schließt sich ein je nach den Bedingungen mehr oder weniger starker, durch allerhand katalytische Wirkungen begünstigter Zerfall der Verbindung NOSR in Disulfid und NO

$$2\,NOSR \longrightarrow 2\,NO + RS - SR.$$

Dieser Vorgang hat eine weitgehende Analogie in der *Einwirkung des Kohlenoxydes auf die Halogenide der Platinmetalle.* Während Platinchlorid hierbei nach Schützenberger[4]) $PtCl_2.2CO$ und Phosgen liefert, geben nach Manchot und König[5]) $RuBr_3$ und RuJ_3 bei 270° bzw. 250° die Carbonyle $RuBr_2CO$ bzw. RuJ_2CO und freies Halogen. Wir haben also unter der Einwirkung des Kohlenoxydes einen Abfall der Wertigkeit durch Herausnehmen von Chlor in Gestalt von $COCl_2$. Der Unterschied im Verhalten zwischen Chlorid einerseits und Bromid sowie Jodid andererseits beruht aber nur darauf, daß die Zersetzung $COCl_2 \longrightarrow CO + Cl_2$ bei der Temperatur, wo die Bildung des Metallcarbonylchlorids erfolgt, noch unvollständig ist; denn $COCl_2$ ist

---

[1]) Z. El. Ch. 32, 561 (1926).

[2]) Manchot u. Davidson, B. 62, 684 (1929).

[3]) Manchot u. Gall, B. 60, 2318 (1927); 61, 2393 (1928); Manchot u. Kaess, B. 60, 2175 (1927).

[4]) A. ch. [4] 21, 350 (1870). [5]) B. 57, 2130 (1924).

Digitized by Google

nach Bodenstein[1]) bei 500° nur teilweise und erst oberhalb von etwa 800° vollständig zerfallen, während dagegen der Zerfall des Bromphosgens $COBr_2 \longrightarrow CO + Br_2$ schon bei Zimmertemperatur nach Schuhmacher[2]) ein weitgehender ist und das anscheinend noch nicht zugängliche Jodphosgen jedenfalls bei noch niedrigerer Temperatur zerfallen sein muß.[3]) In allen diesen Fällen geht die Reduktion zweifellos über das betreffende Phosgen. Auch darin zeigt sich Analogie zwischen den Phosgenen und den Verbindungen NOSR, daß ihr Zerfall durch allerhand katalytische Einflüsse begünstigt wird. Je nach den Versuchsbedingungen und katalytischen Einflüssen bei der Einwirkung von NO auf die Verbindungen des Typus $Fe(NO)_2SR$ bzw. auf die entsprechenden Co- und Ni-Verbindungen kann also die Bildung der Verbindung NOSR *scheinbar* gegenüber der Bildung des Disulfides mehr zurücktreten, indem der Zerfall von NOSR in NO und Disulfid sehr rasch erfolgt, ohne daß hierauf irgendein Einwand gegen die obige Darstellung des Reduktionsvorganges begründet werden kann.

Instruktiv sind in diesem Zusammenhang neue Beobachtungen von H. Hammerschmid, welcher bei der Einwirkung von NO auf $Co(SC_6H_5)_2$ und $Ni(SC_6H_5)_2$ die Entstehung von Nitrosylphenylmercaptid $C_6H_5S.NO$ als rotes Öl beobachtete, aber nur, wenn die Reaktionstemperatur nicht oder wenig über 0° stieg, und zwar letzteres deshalb, weil das — auch aus der Einwirkung von Phenylmercaptan C_6H_5SH auf salpetrige Säure erhältliche — Nitrosylphenylmercaptid schon bei einer Temperatur von etwas über 0° rasch zerfällt.

Von den Eigentümlichkeiten der NO-Verbindungen mit einwertigem Metall und ihrer übrigens nur relativen Beständigkeit (vgl. die vorangehende Mitteilung) kann man sich eine etwas deutlichere Vorstellung machen, wenn man sie unter dem Gesichtspunkt der *homöopolaren und heteropolaren Verbindungen* betrachtet. Nach ihrem ganzen Ver-

---

[1]) Ph. Ch. 61, 437 (1908). [2]) B. 61, 1671 (1928).
[3]) Vgl. Staudinger, B. 46, 1430 (1913).

Digitized by Google

halten ist zu erkennen, daß diese Verbindungen einen ausgeprägt *homöopolaren* Charakter haben, welcher besonders bei denjenigen Derivaten des Typus HSR ausgeprägt ist, wo R ein organisches Radikal wie C_2H_5 oder C_6H_5 oder — $SCSOC_2H_5$ ist.

Die Stickoxydverbindungen der *Mercaptide* des einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels z. B. $Fe(NO)_2SC_2H_5$ und $Ni(NO)SC_2H_5$ haben nämlich sämtlich die Eigentümlichkeit außer in Alkohol auch in *Benzol, Schwefelkohlenstoff* und *Chloroform leicht löslich* zu sein. Sie zeigen ferner einen *niedrigen Schmelzpunkt*, während heteropolare Substanzen hohe Schmelzpunkte besitzen. Auch die Neigung dieser Stoffe zur *Assoziation*, zur Bildung von *Doppelmolekülen* spricht im gleichen Sinne.[1])

Unter dem Gesichtspunkt der polaren und unpolaren Verbindungen kann man die Eigentümlichkeiten dieser Verbindungen besser verstehen und durch die Erörterung ihrer Elektronenkonfiguration *Unterschiede zum Ausdruck bringen*, welche mit den älteren Formulierungen weniger deutlich hervortreten.

Nach den gegenwärtigen Anschauungen kann man bei dem Zustandekommen chemischer Verbindungen drei Typen unterscheiden, nach welchen die Valenz sich betätigt, nämlich wenn wir ein von Sidgwick[2]) angegebenes Schema benutzen

1. Elektrovalenz: . . . . . $A^{\cdot} + B \longrightarrow A^{+}[B^{-}]$
2. Kovalenz: . . . . . $A^{\cdot} + {}^{\cdot}B \longrightarrow A:B$
3. Koordinative Kovalenz: . . . $A: + B \longrightarrow A:B$

Bei Verbindungen des Stickoxydes mit einwertigem Eisen, Kobalt und Nickel, kommen alle drei Arten der Valenzbetätigung vor, und zwar reagieren die NO-Gruppen als Neutralteile mit koordinativer Kovalenz und der Rest SR befindet sich in kovalenter Bindung, teilweise auch in elektro-kovalenter Bindung.

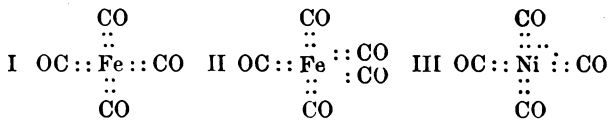
---

[1]) Vgl. Sidgwick, Electronic theory of valency (Oxford 1927) S. 87 und Ephraim Chemische Valenz (Leipzig 1928) S. 151.

[2]) In „Quantentheorie u. Chemie" herausgegeben von Falkenhagen (Leipzig, Hirzel 1928).

Digitized by Google

Machen wir uns zunächst klar, welche Elektronen-Konfigurationen den Eisen- und Nickelcarbonylen zukommen, so ergibt sich für $Fe(CO)_4$ die Anordnung I.



Hierdurch wird die nächste Edelgaskonfiguration mit 36 (Krypton) jedoch nicht erreicht und es kann noch ein weiteres CO angelagert werden. Für $Fe(CO)_5$ wird die Kryptonkonfiguration mit 26+10 erreicht (II).

Für das Nickel mit 10 Außen-Elektronen wird die Zahl 36 schon bei koordinativer Kovalenz-Bindung von 4 CO erreicht (III).

Kohlenoxyd zeigt nun mancherlei Analogie mit Stickoxyd. Diese beiden Moleküle können sich z. B. äquivalent vertreten wie das bei dem Eisen-penta-cyankomplex[1]), beim Rhodium[2]) und auch beim Blutfarbstoff der Fall ist. Dieser Parallelismus zwischen Kohlenoxyd- und Stickoxydbindung bedeutet natürlich nicht, daß in jedem Fall eine gleiche Anzahl NO- und CO-Moleküle von dem Metall gebunden werden muß, weil die Stabilität von NO- und CO-Bindung für gleiche Temperatur- und Druckbedingungen nicht gleich zu sein braucht.

Der Parallelismus zwischen Kohlenoxyd und Stickoxydbindung zeigt sich auch darin, daß sowohl für CO wie für NO es gerade die Elemente der 8. Gruppe und die nächst anschließenden Elemente sind, welche Neigung zeigen, mit ihnen Verbindungen einzugehen, wie aus der folgenden Gegenüberstellung nach dem gegenwärtigen Stand erkennbar ist. *Kohlenoxyd* bindende Elemente sind:

Fe Co Ni Cu
Ru Rh Pd Ag
Os Jr Pt Au Hg

[1]) B. **45**, 2869 (1912). [2]) B. **60**, 2180 (1927).

Digitized by Google

Stickoxydbindende Elemente sind:

Mn Fe Co Ni Cu Zn
Ru Rh Pd
Os[1]) Cd[2])

Die Analogie zwischen Kohlenoxyd und Stickoxyd ist also jedenfalls eine weitgehende. Gleichwohl ist die Elektronen-Konfiguration des Stickoxydes von der des Kohlenoxydes merklich verschieden. Während das Kohlenoxyd ein „einsames Elektronen-Paar" (IV) hat,

IV $:C::\ddot{O}:$ V $:\dot{N}::\ddot{O}:$

besitzt das Stickoxyd zwar auch ein einsames Elektronen-Paar, aber außerdem noch ein vereinzeltes Elektron (V). Es gehört also zu den wenigen Molekülen mit *unpaarer* Elektronenzahl. Diese Eigentümlichkeit scheint es mit sich zu bringen, daß einige Autoren[3]) welche die Bindungsvorgänge auf Grund der Elektronentheorie behandeln[4]), dem Stickoxyd NO etwas aus dem Wege gehen, und daß zuweilen Meinungen über dieses laut werden, denen man unmöglich beistimmen kann.[5]) So findet sich bei Lewis[6]), dessen theoretische Ansichten uns im übrigen sehr wertvoll sind, für den Spezialfall des NO die Äußerung: „Es verhält sich das unverbundene NO fast wie ein gesättigter Stoff." „Von allen unpaaren Molekülen erweist es sich am wenigsten ungesättigt." Wir sind auch der Ansicht, daß der Parallelismus zwischen CO und N_2 (Langmuir) der in äußeren Eigenschaften aufzutreten scheint, durch das chemische Verhalten dieser beiden Moleküle nicht begründet werden

[1]) nach noch nicht veröffentlichten Versuchen.

[2]) nach A. Schuler, Dissertation München, Techn. Hochschule (1928).

[3]) Vgl. dagegen die Arbeiten von Sugden (J. phys. Chem. 26, 601 (1922), welche auf dem Parachor fußen und wie es scheint auch der Analogie zwischen CO und NO Rechnung tragen könnten.

[4]) Vgl. die Übersicht in Ephraims „Chemische Valenz- und Bindungslehre". Leipzig 1928.

[5]) Vgl. z. B. Leßheim, Die Valenzzahl (Berlin, Bornträger 1927) S. 73.

[6]) Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle (Vieweg 1927) S. 140.

Digitized by Google

kann. Im Gegensatz zu N_2, welches sich nicht als Molekül addiert, sondern beim Eingehen chemischer Reaktionen spaltet, sind CO und NO beide sehr reaktionsfähige Stoffe. Nur reagieren sie beide verhältnismäßig selten mit Kovalenz sondern hauptsächlich mit koordinativer Kovalenz.

Wollen wir uns also die Elektronen-Konfiguration der Schwefel-Stickoxyd-Verbindungen des Eisens, Kobalts und Nickels klarmachen, so können wir sagen: die zwei NO-*Gruppen* sind — ähnlich dem CO in den Metallcarbonylen — durch *koordinative Kovalenz* gebunden und gruppieren je zwei Elektronen um den Elektronen-Mantel des Eisens herum, während dem dritten Elektron zwar eine ähnliche Gruppierung zuzuschreiben ist, zugleich jedoch so, daß es in besonderem Grade *deformiert* wird, etwa im Sinne der Fajansschen Theorie.

Alle diese Metall-Stickoxyd-Verbindungen zeigen nämlich *Farbvertiefung* im Sinne von Verschiebung ins Rot, wie z. B. aus den folgenden Messungen von Dr. H. Schmid zu erkennen ist.

λ_{min} für $FeSO_4$ in H_2O etwa 550 mμ
λ_{min} für $FeSO_4 \cdot NO$ in H_2O 675,6 mμ
λ_{min} für K_3FeCy_6 in H_2O 642,0 mμ
λ_{min} für Na_2FeCy_5NO in H_2O 664,0 mμ.

Insbesondere zeigen die NO-Verbindungen eine sehr starke *Farbvertiefung gegenüber den CO-Verbindungen.* Diese zeigt sich z. B. bei den komplexen Cyaniden des Eisens, wo Na_3FeCy_5CO farblos, Na_3FeCy_5NO und Na_2FeCy_5NO farbig sind. Besonders deutlich ist die Farbvertiefung durch NO bei den Platinmetallen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Was *die Bindung des Restes SR* ($R = C_2H_5$ oder C_6H_5) angeht, so erfolgt sie durch *normale Kovalenzbindung*, d. h. eine Paarung (ein „Sharing") von einem Eisen-Elektron mit einem Schwefel-Elektron. Eisen und Schwefel haben je ein Elektron gemeinsam, welches sich sowohl um den Eisenatomkern wie um den Schwefelatomkern bewegt. Wir haben also den gleichen Fall, wie er für $HgCl_2$ angenommen wird. Hieraus ergibt sich Bild VI (S. 270) für die Elektronenkonfiguration des homöopolaren Bindungszustandes von $Fe(NO)_2SC_2H_5$.

Digitized by Google

$RuCl_2$		$RuCl_2.2CO$	hellcitronengelb	$RuCl_2.(NO)_x$	dunkolbraun
$RuBr_2$	schwarzblau[1])	$RuBr_2.2CO$	hellockerfarben	$RuBr_2.NO$	dunkelbraun
RuJ_2		$RuJ_2.2CO$	ockerfarben	$RuJ_2.NO$	samtschwarz
$RhCl_3$	(fehlt)	$RhCl_3.RhO.3CO$	rot	$RhCl_3.RhO.3NO$	braunschwarz
$PdCl_2$	braun	$PdCl_2.CO$	citronengelb	$PdCl_2.2NO$	schwarzbraun
$OsCl_3$	braunschwarz	$OsCl_3.3CO$	farblos	$OsCl_3.(NO)_x$	rotbraun
$IrCl_3$	braun	$IrCl_3.2CO$	farblos	(fehlt)	
$PtCl_2$	olivgrün	$PtCl_2.CO$	goldgelb	(fehlt)	
		$PtCl_2.2CO$	farblos		
$PtBr_2$	dunkelbraun	$PtBr_2.CO$	rubinrot	(fehlt)	
		$PtBr_2.2CO$	farblos[2])		
AuCl	gelb	AuCl.CO	farblos	(fehlt)	

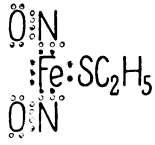
[1]) Gall u. Lehmann, B. 59, 2856 (1926).
[2]) J. Weinzierl, Dissert. München, Techn. Hochschule 1927.

Für die entsprechende Verbindung des Kobalts $Co(NO)_2SC_2H_5$ ist sinngemäß ein Elektron mehr, für die Nickelverbindung $Ni(NO)SC_2H_5$ ein Elektron weniger einzusetzen.

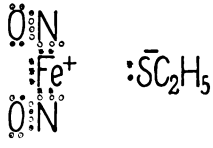
Der unpolare Charakter der Bindung des Restes SR ist übrigens in den einzelnen Spezialfällen dieses Typus verschieden stark ausgebildet. Er ist am stärksten entwickelt in den Mercaptiden (R = Alkyl), dagegen weniger

Digitized by Google

stark in den Hydrosulfiden (R=H) und noch weniger in den Thiosulfaten (R=S—SO_3K). Ähnlich wie nun Quecksilberchlorid neben dem homöopolaren gleichzeitig auch heteropolaren Bindungszustand zeigt, weil es ja eine, wenn auch sehr kleine Leitfähigkeit besitzt, so haben wir auch hier mit dem gleichzeitigen Auftreten eines heteropolaren neben dem homöopolaren Bindungs*zustand* des Moleküls zu rechnen, welcher durch das Konfigurationsbild VII veranschaulicht werden kann.



VI



VII

Dieses mehr oder weniger starke Auftreten des heteropolaren Zustandes macht sich auch darin geltend, daß CO nur von solchen Verbindungen $Fe(SR)_2$ gebunden wird, wo der unpolare Charakter besonders stark ist, nämlich von den Mercaptiden und den Hydrosulfiden (R=H). Die Kohlenoxydbindung versagt bei den Thiosulfaten nach unseren Erfahrungen vollkommen. Die NO-Bindung dagegen erfolgt auch im letzteren Falle leicht; sie findet sogar dann noch statt, wenn ein typischer Elektrolyt, also ein heteropolares Salz z. B. $FeSO_4$ mit NO zusammenkommt. Hierbei zeigt sich dann die weitere Abstufung in der gleichen Richtung durch die Tatsache, daß das NO nur noch ganz locker im Gleichgewicht $FeSO_4 + NO \rightleftarrows FeSO_4NO$ gebunden ist.

Die vorstehenden Ausführungen erhalten durch die in der nachfolgenden Abhandlung beschriebene Auffindung des Eisennitrosyls $Fe(NO)_4$, in welchem keine elektrovalent oder kovalent gebundenen Gruppen auftreten, eine weitere Stütze und zugleich eine gewisse Abrundung.

Meinen Mitarbeitern, insbesondere den Herren Dr. H. Gall, Dr. H. Schmid und Dr. G. Lehmann danke ich bestens für ihre treffliche Hilfe bei der Bearbeitung dieses Gebietes.

Digitized by Google

Über eine Methylalkoholverbindung des Eisennitrosyls;

von *W. Manchot* und *H. Gall.*

Im Laufe meiner Beschäftigung mit den Stickoxydverbindungen des Eisens wurde es wünschenswert, das in diesen Verbindungen als Bestandteil auftretende *Eisennitrosyl* zu isolieren, um einen näheren Einblick in die Natur dieser Verbindungen zu erlangen. Nachdem in einer Reihe von Arbeiten nicht nur die Vertretbarkeit des Kohlenoxyds durch Stickoxyd, sondern auch die glatte Austauschbarkeit dieser beiden Moleküle gegeneinander beobachtet war, erschien es zweckmäßig, zur Erreichung dieses Zieles von der *Umsetzung des Eisencarbonyls mit Stickoxyd* auszugehen.

Ludwig Mond[1]) beobachtete, daß Eisen-ennea-carbonyl $Fe_2(CO)_9$ bis zu 60° nicht mit NO reagiert. Bei noch höherer Temperatur entstand ein zugleich kohlenoxyd- und stickoxydhaltiges Produkt, formuliert als $FeNO$, $3Fe(CO)_5$, aber in so geringer Menge, daß genaue Analyse und Untersuchung nicht möglich waren.

Unsere Absicht war es von vornherein, Produkte zu erhalten, welche *völlig frei von Kohlenoxyd* sind, weil es äußerst schwierig ist, zu erkennen, ob definierte, zugleich CO und NO enthaltende Verbindungen oder unbestimmte Gemenge vorliegen.

Bei einer Reihe von Versuchen hatte sich gezeigt, daß man in manchen Fällen den Eintritt, wie auch den Austausch von Kohlenoxyd gegen Stickoxyd erleichtern kann durch Vermittlung von *Methylalkohol*, den man entweder als Lösungsmittel oder auch dem Kohlenoxyd- bzw. Stickoxydstrom als Dampf beigemengt zur Anwendung bringen kann. Es wurde deshalb in Gemeinschaft mit Dr. H. Gall zuerst die Einwirkung des Stickoxyds auf eine *methylalkoholische* Lösung von *Eisen-penta-carbonyl* in Angriff genommen.[2]) Bei verschiedenen Vorversuchen ergab sich,

[1]) Chem. Soc. (London) 121, 34 (1922).

[2]) Über diese Versuche wurde bereits in der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in München im April 1927 berichtet.

Digitized by Google

daß bei 0° die Einwirkung des Stickoxyds zu langsam geht, mit steigender Temperatur wird sie deutlicher. Indessen zeigten sich Temperaturen von 50° oder gar über 100° als ungünstig, weil die entstehenden Produkte Anzeichen starker Zersetzung besaßen. Am zweckmäßigsten erwies es sich, die Einwirkung des Stickoxyds auf die methylalkoholische Lösung bei Zimmertemperatur vorzunehmen.

10 ccm Eisencarbonyl werden mit 50 ccm wasserfreiem, reinstem Methylalkohol vermischt und durch diese Lösung mit P_2O_5 getrocknetes Stickoxyd hindurchgeleitet, wobei gleichzeitig auf der Schüttelmaschine stark geschüttelt wird. Das abgehende NO ist teils durch Kohlenoxyd, teils durch verflüchtigtes Eisencarbonyl verunreinigt und eignet sich deshalb nicht zu weiterer Benutzung. Zur Regulierung des Gasstroms, welche mit einiger Sorgfalt geschehen muß, um ein allzu starkes Abtreiben von Eisencarbonyl zu vermeiden, erwies es sich gleichwohl als zweckmäßig, das austretende Stickoxyd in einen zweiten Gasometer (beide aus am Boden tubulierten Flaschen zusammengesetzt) hinüberzusaugen. Das Schütteln wird etwa 24 Stunden fortgesetzt. Hierbei scheidet sich bei Zimmertemperatur allmählich ein vollkommen schwarzer Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop mikrokrystallin erscheint; auch konnte zuweilen die Bildung von kleinen, schwarzen Nadeln beobachtet werden.

Zur weiteren Verarbeitung wird zunächst das Reaktionsgemisch auf −20° gekühlt und das überstehende Stickoxyd durch einen Wasserstoffstrom herausgespült. Hierauf filtriert man mit der Saugpumpe ab, wobei man vermeidet, Luft durch die Masse hindurchzusaugen und wäscht wiederholt mit stark gekühltem Methylalkohol, bis das Filtrat farblos geworden ist, um etwa unverändert gebliebenes Eisencarbonyl zu entfernen.

Das so erhaltene Produkt enthält reichlich Stickoxyd, ändert aber beim Liegen an der Luft sein Aussehen bald und wird gelb- bis rotbraun. Etwas haltbarer wurde es, wenn nach dem Waschen mit Methylalkohol mit abgekühltem absoluten Äther ausgewaschen wurde. Es ließ qualitativ die Gegenwart von Stickoxyd und Kohlenstoff erkennen (vgl. unten). Da es wegen der Veränderlichkeit der Substanz nicht wohl anging, die Analyse mit gewogener Substanz auszuführen, begnügte man sich zunächst mit der Bestimmung des Atomverhältnisses Eisen zu Stickstoff. Hierbei wurde die Substanz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das mit Kohlensäure ausgetriebene Gas über 50-proc. Kalilauge aufgefangen und letzteres nach Überführung in ein anderes Eudiometer mit Ferrosulfatlösung geschüttelt, wobei das Gas bis auf einen geringen Rest absorbiert wurde (Versuche von Dr. H. Schmid). Wenn das absorbierte Gas als NO gerechnet wurde, ergab sich im Mittel von 8 Versuchen ein Verhältnis

Digitized by Google

Eisen : Stickstoff = 1 : 0,84, wobei der niedrigste Wert 1 : 0,74, der höchste 1 : 0,97 war. Bei den späteren von E. Enk ausgeführten Versuchen wurde gefunden, daß das entwickelte Gas außer NO auch gewisse Mengen N_2O und Stickstoff enthält, welche nach einem von G. Lehmann ausgearbeiteten Prinzip getrennt bestimmt werden konnten. Der gesamte Stickstoff wurde dann auf NO umgerechnet. Das Eisen wurde aus dieser Lösung durch ammoniakalisches H_2O_2 gefällt und nach Reduktion mit Cadmium mit Permanganat titriert.

0,2120 g Fe; 84,5 ccm Gas = 64,2 ccm NO + 17,0 ccm N_2O + 3,3 ccm N_2 (722 mm, 21°). — 0,0907 g Fe; 36,4 ccm Gas = 26,4 ccm NO + 4,0 N_2O + 6,0 N_2 (722 mm, 21°). — 0,2346 g Fe; 82,2 ccm Gas = 62,0 ccm NO + 17,3 ccm N_2O + 2,9 ccm N_2 (720 mm, 18°).

Gef. Fe : NO = 1 : 1,08; 1 : 1,12; 1 : 0,98.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die Substanz mit alkalischem H_2O_2 oxydiert und zur Beseitigung von Nitrit in saures Permanganat gegeben. Hierauf wurde HNO_3 mit Nitron gefällt.

0,0876 g Fe; 0,5765 g Nitron-nitrat. — 0,0459 g Fe; 0,2894 g Nitron-nitrat.

Gef. Fe : NO = 1 : 0,98; 1 : 0,94.

Die Untersuchung auf Kohlenstoff ergab, daß die erhaltenen Produkte stets *kohlenstoffhaltig* waren, was natürlich zunächst auf einen CO-Gehalt des Produktes hinzuweisen schien. Indessen wurde bei der Zersetzung mit Säuren neben dem entstehenden NO kein CO erhalten, insofern das Gas ammoniakalische Silberlösung nicht reduzierte. Ebensowenig wurde CO gefunden, als versucht wurde, den etwaigen Kohlenoxydgehalt des mit Säure entwickelten Gases mit Silberlösung nach der Methode von Manchot und Scherer[1]) zu titrieren. Weiter ergab sich bei der Verbrennungsanalyse, daß auch bei allersorgfältigster Trocknung des Sauerstoffs Wasser im Verhältnis C:H = 1:4 auftrat, als dessen Ursache bei der weiteren Verfolgung dieser Beobachtungen die *Gegenwart von Methylalkohol* festgestellt wurde.

Erhitzt man die wie oben dargestellte Substanz auf 80°, so tritt eine kleine Menge von Methylalkohol auf (nachweisbar durch die Morphin-Schwefelsäurereaktion). Bei weiterer Temperatursteigerung wird zunächst kein Methylalkohol mehr abgegeben, erst oberhalb von 200°, am deutlichsten bei 210° wird wieder Methylalkohol entbunden.

[1]) B. 60, 326 (1927).

Digitized by Google

Erhitzt man im NO-Strom auf 210°, so erfolgt eruptive Abspaltung von Methylalkohol neben ein wenig Formaldehyd, so daß das Rohr in den kälteren Teilen von dem reichlichen Kondensat ganz naß wird. Hieraus geht hervor, daß die Substanz Methylalkohol in chemischer Bindung enthalten muß. Diese Bindung wird in zwei Stufen gelöst, von welchen die eine bei etwa 80° und die zweite etwas oberhalb von 200° liegt. Das Auftreten der zweiten Methylalkoholabspaltung bei weit über dem Siedepunkt des Methylalkohols liegender Temperatur nötigt zu der Annahme chemischer Bindung desselben. Der Methylalkohol ist zum mindesten in das Gitter fest eingebaut. Dies wird noch deutlicher durch die Feststellung, daß der Methylalkohol hier *spezifische* Wirkung hat. Es gelang nämlich nicht, durch Lösen des Eisencarbonyls in Aceton, Eisessig oder Chloroform eine ähnlich glatte Umsetzung mit Stickoxyd zu erzielen. Die Zusammensetzung der Verbindung läßt sich somit durch die Formel $FeNO, n\,CH_3OH$ ausdrücken, wobei zufolge Versuchen die prozentuale Zusammensetzung der Substanz auf Grund von Einwagen annähernd zu bestimmen, n dem Wert 2 nahekommt.

Hiernach muß die Bindung zwischen Eisen und NO rein koordinativ sein und es wäre zunächst zu erwarten, daß bei der Zersetzung mit Säuren Wasserstoff auftritt. Indessen wird kein Wasserstoff gefunden, weil dieser sogleich einen Teil des NO zu N_2O und Stickstoff reduziert (vgl. oben). Erhitzt man das Produkt im trocknen Argonstrom, so hinterbleibt Eisenoxyd, welches eine kleine Menge Eisen enthält, da es beim Erhitzen mit Säure eine geringe Quantität Wasserstoff liefert. Es wird hier also das Eisen durch NO oxydiert.

Die bei 17° verfolgte Tension entwickelte sich zuerst rasch, dann sehr langsam ansteigend innerhalb von 8 Stunden auf etwa 130 mm ohne ein deutliches Ende zu erreichen, indem sich allmählich infolge intramolekularer Oxydation gasförmige Zersetzungsprodukte zu erheblichem Druck ansammeln.

Schmilzt man die Substanz gleich nach der Darstellung unter Kühlung mit Kohlensäure in ein mit Stickstoff gefülltes Rohr ein, so bleibt ihr Aussehen einige Zeit ziemlich unverändert. Öffnet man aber das Rohr nach einigen Tagen, so hat sich starker Gasdruck angesammelt, der sich mit der Gewalt eines Pistolenschusses entlädt.

Der *I.-G.-Farbenindustrie Ludwigshafen*, welche diese Arbeiten durch Überlassung einer größeren Menge Eisencarbonyl unterstützt hat, möchten wir hierfür unseren verbindlichsten Dank zum Ausdruck bringen.

Digitized by Google

Über Eisen-tetra-nitrosyl;

von *W. Manchot* und *E. Enk.*

Mit 1 Figur im Text.

Nach der vorangehenden Mitteilung ist der Methylalkohol bei der Reaktion zwischen Eisencarbonyl und Stickoxyd ein die Umsetzung beförderndes Agens. So interessant diese Beobachtung an sich ist, so war damit doch das eigentliche Ziel der Versuche, nämlich das Eisennitrosyl selbst zu gewinnen, noch nicht völlig erreicht. Vielmehr schien es doch wünschenswert, auch ein methylalkohol*freies* Eisennitrosyl darzustellen. Es wurde deshalb bei den weiteren Versuchen dazu übergegangen, die Wirkung des Stickoxydes anstatt durch Methylalkohol durch Druck zu verstärken, also Eisencarbonyl mit Stickoxyd *unter Druck* in Reaktion zu bringen.

Um den NO-Druck zu erhalten, haben wir zunächst versucht, das NO in dem mit flüssiger Luft gekühlten Autoklaven zu kondensieren. Hierbei zeigte es sich schwierig, NO in genügender Menge in den Autoklaven hineinzubringen, weil es wegen der geringen Differenz seiner Siede- und Erstarrungspunkte (-150^0 bzw. -161^0) zu rasch fest wird, was das Nachströmen des Stickoxydes behindert. Wir haben deshalb das Stickoxyd in einem kleinen Glasgefäß kondensiert, in welches zunächst 1 ccm Eisencarbonyl durch eine Pipette eingeführt war. Dieses Glasgefäß wurde einerseits mit einer Apparatur verbunden, welche aus einem Gasometer das durch Kalilauge gereinigte und durch Phosphorpentoxyd getrocknete NO zuführte, andererseits mit einem zweiten Gasometer verbunden war, um das abströmende NO aufzufangen, durch welches man sonst zu sehr belästigt wird. Die Zuleitung des Stickoxydes enthält noch eine Abzweigung, mittels welcher das Glasgefäß zunächst evakuiert und dann mit sauerstofffreiem, trockenem Wasserstoff gespült und gefüllt wurde, wobei man mit flüssiger Luft kühlte. Darauf verdrängt man den Wasserstoff durch NO, welches in dem Glasgefäß alsbald flüssig und fest wird. Wenn eine genügende Menge davon angesammelt ist, trennt man das Glasgefäß von der übrigen Apparatur ab und stellt es in den Autoklaven ein, welcher sogleich zugeschraubt wird. Die Autoklaven haben wir in einfacher Form durch Ausbohren eines Stücks Sechskantmessing hergestellt und den Verschlußkopf durch ein tief eingeschnittenes Gewinde eingeschraubt. Bei dem geringen Volumen des Hohlraums wird die darin

Digitized by Google

enthaltene Luft durch das NO beim Zuschrauben völlig verdrängt. Nach dem Zuschrauben ließ man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen.

Es handelt sich zunächst darum, die geeignetste *Reaktionstemperatur* zu finden. Versuche bei Zimmertemperatur ergaben, daß zwar nach mehreren Tagen je nach der Dauer der Einwirkung bereits eine beträchtliche Umsetzung des Eisencarbonyls mit dem Stickoxyd eingetreten war. Indessen erwies es sich als notwendig, die Temperatur etwas höher zu nehmen, um die Umsetzung zu vervollständigen. Tastversuche, bis zu 150° im Ölbad mit kleineren Mengen Eisencarbonyl ausgeführt, ergaben, daß oberhalb von 50° die Reaktion sehr heftig wird, aber wenn man etwas größere Mengen von Eisencarbonyl, z. B. 1 ccm, anwendet, auch schon oberhalb von 46° gewalttätigen Verlauf nehmen kann. Es erfolgt dann Verbrennung des Eisencarbonyls *unter sehr starker Wärmeentwicklung.* Beim Öffnen des Autoklaven fand sich das Glasgefäß teilweise geschmolzen vor oder mit der Metallwand verkittet, während ein anderes Glasstück mit Gewalt gegen den Verschlußkopf gepreßt war, welcher davon bis 1 mm tiefe Eindrücke erhalten hatte. In diesen Fällen war beim Öffnen des Autoklaven kein Stickoxyd mehr zu riechen, indem letzteres offenbar zu Stickstoff oder Stickoxydul reduziert war. Als zweckmäßigste Reaktionstemperatur erwies sich 44—45°.

Zum Erhitzen wurden mehrere Autoklaven nebeneinander in ein Wasserbad auf ein Sieb gestellt derart, daß ihr unteres Ende von der durch die Flamme geheizten Bodenfläche des Wasserbades einen gewissen Abstand hatte. Auch ist es notwendig, langsam anzuwärmen, weil sonst selbst bei Einhalten der richtigen Temperatur die Reaktion zu heftig werden kann, wobei natürlich die Menge des angewendeten Eisencarbonyls eine große Rolle spielt.

Es ist gleichwohl einige Male vorgekommen, daß der Verschlußkopf des Autoklaven durch das Gewinde herausgerissen wurde, die Auffangvorrichtung durchschlug und sich mehrere Zentimeter tief in die Zimmerdecke einbohrte. Es dürfte sich also einige Vorsicht bei diesen Versuchen empfehlen, auch glauben wir von der Verwendung größerer Mengen Eisencarbonyl, als wir anwandten, (1 ccm) abraten zu sollen.

Vor dem Öffnen wird der Autoklav mit Aceton-Kohlensäuregemisch gekühlt.

Digitized by Google

Bei den richtig gelungenen Versuchen ist das Glasgefäß in seinem oberen Teil von einer Masse verfilzter, feiner, schwarzer Krystalle (vgl. die Abbildung) erfüllt, während

$Fe(NO)_4$ (25 × vergrößert).

der untere Teil die gleichen Krystalle in sehr großer Ausbildung enthält. Sie erreichen eine Länge von 2 cm und darüber. Das gesamte Reaktionsprodukt befindet sich in dem Glasgefäß. In dem übrigen Raum des Autoklaven sind kaum Spuren davon vorhanden.

Wenn man das Produkt herausnimmt und an der Luft liegen läßt, so fängt es mehr oder weniger bald, je nach der Stärke der dem Öffnen vorangegangenen Abkühlung, an zu rauchen. Mit dem Rauch geht etwas NO-haltige Substanz fort, doch scheint die Substanz selbst kaum flüchtig zu sein, sondern nur das sich abspaltende NO etwas von dem festen Material mitzuführen. Der kondensierte Rauch enthält neben Eisen auch NO, da er konz. Schwefelsäure sofort rot färbt. Es ist deshalb zweckmäßig, den Autoklaven vor dem Öffnen mit Kohlensäuregemisch zu kühlen und soweit möglich auch für die weiteren Operationen das Reaktionsprodukt in derartig gekühlte Gefäße einzutragen.

Die *Analyse* dieser Verbindung führte zu der Formel $Fe(NO)_4$. Sie hat wegen ihrer Zersetzlichkeit große Schwierig-

Digitized by Google

keiten bereitet. Qualitativ enthält die Substanz Eisen und Stickoxyd. Kohlenoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. Als man die Substanz im Schiffchen mit Sauerstoff verbrannte und das entweichende Gas durch Barytwasser leitete, konnte keine Spur von Trübung beobachtet werden, während z. B. die oben beschriebene Methylalkoholverbindung hierbei sogleich und reichlich ihren Kohlenstoffgehalt zu erkennen gab.

Für die quantitative Untersuchung haben wir zunächst die Substanz in alkalisches Wasserstoffsuperoxyd eingetragen, vom Eisenoxyd abfiltriert und aus dem Filtrat nach Zugabe von Devardascher Legierung das Ammoniak abdestilliert und bestimmt. Bei der Verwendung der Devardaschen Legierung machte sich störend bemerkbar, daß die im Handel käuflichen Proben durchweg beim Erhitzen mit Lauge schon kleine Mengen von Ammoniak liefern, ein Fehler, der jedoch nicht beträchtlich ist und sich durch Leerversuche annähernd ausschalten läßt. Die so gefundenen Werte ergaben ein Verhältnis Eisen zu Stickstoff = 1 : 4.

0,1661 g Fe, 0,1674 g N. — 0,1437 g Fe, 0,1432 g N. — 0,0943 g Fe, 0,0943 g N.

Gef. Fe : N 1 : 4,02; 1 : 3,97; 1 : 3,99.

Man erkennt unmittelbar, daß gleiche Gewichtsmengen Eisen und Stickstoff erhalten wurden, wie es der Formel $Fe(NO)_4$ entspricht.

Bei diesen Bestimmungen war das Rauchen der Substanz beim Herausnehmen aus dem Autoklaven lästig, zumal es auch die Einwage sehr behinderte. Ein handlicheres Material wurde auf Grund der bei *tensimetrischen* Untersuchungen gemachten Erfahrungen erhalten. Zu diesem Zwecke brachte man die Substanz aus dem mit Kohlensäure vor dem Öffnen gekühlten Autoklaven in das ebenfalls mit Kohlensäure gekühlte Tensimetergefäß und bestimmte den Druck, der sich im Hochvakuum nach Erwärmen auf verschiedene Temperaturen entwickelte. Bei 0° wurde nach wiederholtem Evakuieren keine Tension innerhalb einer guten Viertelstunde beobachtet. Bei noch längerer Versuchsdauer innerhalb etwa einer Stunde stieg der Druck nur auf etwa 2 mm. Tensionsbestimmungen bei höheren Temperaturen führten zu keinen gut reproduzierbaren Resultaten, weil der Druck sich zu langsam entwickelte, so daß sein Endwert schwer zu erkennen war und weil öfteres Eva-

Digitized by Google

kulieren mit Rücksicht auf die zur Verfügung stehende Substanzmenge nicht ausführbar war. Wir mußten uns daher begnügen, zunächst festzustellen, daß bei 12° innerhalb etwa 2 Stunden ein Druck von etwa 160 mm sich entwickelte, ohne indessen ein sicheres Ende erkennen zu lassen. Bei 32° war der Druck sehr viel größer: nach 3 Stunden war er über 1000 mm, in 9 Stunden auf fast 2 Atmosphären gestiegen. Praktisch ergibt sich hieraus, daß man eine handliche Substanz erhält, wenn man das aus dem Autoklaven entnommene Reaktionsprodukt bei 0° innerhalb von $1^1/_2$ Stunden im Tensimeter so weit abbaut, daß die Tension für diese Temperatur praktisch Null geworden ist. Man kann hieraus schließen, daß bei 0° zum mindesten eine reproduzierbare Abbausstufe entsteht, falls in der ursprünglichen Substanz, wie es möglich ist, noch höhere Nitrosyle vorliegen. Wo nicht anderes angegeben ist, hat derartig vorbereitete Substanz zu den nachfolgenden Bestimmungen gedient.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas erwies sich nicht als gut ausführbar. Man konnte zwar die Verbrennung durch Einschieben der Substanz in das schon mit Kohlensäure gefüllte Rohr und rasches Entfernen der letzten Luftreste im Kohlensäurestrom zersetzen, aber die Zersetzung nahm, nachdem sie zuerst glatt verlaufen war, am Schluß jedesmal einen stürmischen Verlauf unter Herumschleudern der Substanz, was sich auch durch Mischen mit Kupferpulver nicht ganz beseitigen ließ, abgesehen davon, daß dadurch die Eisenbestimmung im Rückstand unmöglich wurde und eine parallele Probe hierfür dienen mußte.

0,1198 g Subst.: 0,0390 g Fe; 0,2388 g Subst: 0,0741 g Fe; 0,3676 g Subst: 0,1189 g Fe; 0,1606 g Subst: 43,2 ccm N (720 mm, 18°).

$Fe(NO)_4$	Ber.	Fe 31,75	N 31,86
	Gef.	„ 32,6	„ 29,9.

Die zuverlässigsten Werte und zugleich einen lehrreichen Einblick in das chemische Verhalten der Substanz erhielt man bei der *Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure.* Hierbei färbt sich die Schwefelsäure schon in der Kälte dunkel durch Entstehung der Verbindung $Fe(NO)SO_4$. Das durch Erwärmen im Kohlensäurestrom ausgetriebene Gas wurde auf NO, N_2O und Stickstoff analysiert. Hierbei hat uns

Digitized by Google

wieder die von G. Lehmann ausgearbeitete in einer vorangehenden Arbeit erwähnte Trennungsmethode gute Dienste geleistet. Hr. Dr. Lehmann hat auch eine größere Anzahl von Analysen des Eisen-tetra-nitrosyls ausgeführt. Es wurden stets große Mengen von NO, kleine Mengen von Stickstoff, aber kein N_2O gefunden. In der verbleibenden sauren Eisenlösung wurde das Eisen bestimmt. Ammoniak fand sich nur in sehr geringer, an der Grenze der Wahrnehmbarkeit stehender Menge. In dem aufgefangenen Gas wurde niemals Wasserstoff gefunden. Der beim Übergang des nullwertigen Eisens in die zweiwertige und zum Teil auch in die dreiwertige Form entstehende Wasserstoff wird also sogleich von dem Stickoxyd oxydiert, indem dieses nach Maßgabe des vorhandenen Eisens reduziert wird. Diese Versuche lieferten bei gut gelungenen Präparaten ein Verhältnis Fe : N, welches den Wert 1 : 4 erreichte oder sich ihm sehr näherte.

$Fe(NO)_4$ Ber. Fe 31,75 Proc. N 31,86 Proc.

0,0940 g Subst.: 0,0296 g Fe, 34,9 ccm NO + 6,1 ccm N_2 (red.), entspr. 47,1 ccm NO (red.).

Gef. Fe 31,49 Proc. N 31,35 Proc. Fe : NO = 1 : 3,97.

0,0908 g Subst.: 0,0285 g Fe, 34,4 ccm NO + 6,3 ccm N_2 (red.), entspr. 47,0 ccm NO (red.).

Gef. Fe 31,39 Proc. N 32,39 Proc. Fe : NO = 1 : 4,11.

0,1233 g Subst.: 0,0390 g Fe, 48,9 ccm NO + 4,5 ccm N_2 (red.), entspr. 57,9 ccm NO (red.).

Gef. Fe 31,63 Proc. N 29,38 Proc. Fe : NO = 1 : 3,70.

0,1646 g Subst.: 0,0500 g Fe, 71,0 ccm NO + 2,4 ccm N_2 (red.), entspr. 75,8 ccm NO (red.).

Gef. Fe 30,38 Proc. N 28,79 Proc. Fe : NO = 1 : 3,78.

0,2220 g Subst.: 0,0695 g Fe, 90,9 ccm NO + 7,1 ccm N_2 (red.), entspr. 105,1 ccm NO (red.).

Gef. Fe 31,31 Proc. N 29,65 Proc. Fe : NO = 1 : 3,77.

0,0929 g Subst.: 0,0307 g Fe, 32,6 ccm NO + 6,8 ccm N_2 (red.), entspr. 46,2 ccm NO (red.).

Gef. Fe 33,06 Proc. N 31,11 Proc. Fe : NO = 1 : 3,75.

Die nachfolgenden Werte wurden mit Produkten erhalten, welche unmittelbar aus dem Autoklaven entnommen

Digitized by Google

zur Analyse kamen, weshalb (vgl. oben) keine Einwage gemacht wurde. Sollten derartige Produkte zuerst noch mehr als 4NO auf 1Fe enthalten, so wird dieser Überschuß doch höchstwahrscheinlich während des Austreibens der Luft aus dem Zersetzungsgefäß schon weggeführt.

0,0251 g Fe, 31,2 ccm NO + 3,6 ccm N_2 (red.), entspr. 38,4 ccm. NO (red.).
Ber. 40,32 ccm. Fe : NO = 1 : 3,81.

0,0201 g Fe, 23,7 ccm NO + 4,6 ccm N_2 (red.), entspr. 32,9 ccm NO (red.).
Ber. 32,2 ccm. Fe : NO = 1 : 4,08.

0,0212 g Fe, 28,9 ccm NO + 0,9 ccm N_2 (red.), entspr. 30,7 ccm NO (red.).
Ber. 34,0 ccm. Fe : NO = 1 : 3,61.

0,0339 g Fe, 40,9 ccm NO + 8,1 ccm N_2 (red.), entspr. 55,3 ccm NO (red.).
Ber. 54,4 ccm NO. Fe : NO = 1 : 4,20.

Bei der Beurteilung dieser Analysenwerte ist zu beachten, daß die Kohlensäure eine kleine Menge von Gas schon wegführen kann, während noch der letzte Rest von Luft aus dem Zersetzungsgefäß verdrängt werden soll. Um diesen Fehler zu verkleinern, wurde die Apparatur vor dem Einbringen der Substanz bereits luftfrei gemacht und das trockene Zersetzungsgefäß mit Kohlensäuregemisch gekühlt. Die erforderliche Säure wurde dann erst durch einen Tropftrichter zugesetzt.

Andererseits können die Eisenwerte auch gelegentlich dem theoretischen Wert für die Verbindung $Fe(NO)_4$ nahekommen, wenn die Substanz schon Stickstoff verloren hatte, indem die Substanz dann infolge Oxydation bereits merkliche Mengen von Eisen-(III)-oxyd enthielt. Solche Substanzen geben sich neben ihrem Aussehen auch daran zu erkennen, daß das aufgefangene Gesamtgas verhältnismäßig viel NO und wenig Stickstoff enthält. Das ist so zu verstehen: Durch das anwesende Eisenoxyd wird die Reduktion von NO vermindert, indem dann das Eisen-(III)-salz bei der Zersetzung mit Säure die Oxydation des nullwertigen Eisens zur zweiwertigen Stufe übernimmt und somit das NO entlastet. Natürlich wird in diesem Fall in dem Verhältnis Fe : N

Digitized by Google

auch der Stickstoff gedrückt wegen der Beimengung von NO-freiem Eisenoxyd.

Bei schlecht gelungenen Präparaten von nicht einwandfreiem Aussehen wurde dementsprechend nur NO, aber kein Stickoxydul oder Stickstoff oder allenfalls letzterer in nur sehr kleiner Menge beobachtet. Solche Produkte geben Atomverhältnisse Eisen : Stickstoff, welche weit niedriger liegen und den Wert 1 : 3 nur wenig überschreiten, oder sie fallen noch niedriger aus.

Bei gut gelungenen Präparaten entsprach in einer Reihe von Fällen die Menge des aufgefangenen Stickstoffs dem Übergang des nullwertigen Eisens in die zweiwertige Form, wobei auch Spuren der dreiwertigen Stufe gefunden wurden, die aber wohl einer schon vor der Analyse erfolgten Oxydation entstammten.

Gef. N_2 6,8 ccm. Ber. 6,5 ccm. — Gef. N_2 6,1 ccm. Ber. 6,3 ccm. — Gef. N_2 6,3 ccm. Ber. 6,1 ccm.

Das *Eisen-tetranitrosyl* $Fe(NO)_4$ ist *sehr reaktionsfähig.* In flüssiges *Ammoniak* eingetragen, reagiert es unter Aufbrausen und Wärmeentwicklung, wobei sich die Flüssigkeit schwarzbraun färbt. Nach dem Filtrieren und Abdunsten des Ammoniaks in einer Stickstoffatmosphäre hinterbleibt eine schwarze Substanz, welche unter Ammoniakabgabe in ein braunes Produkt übergeht. Nach *vorläufiger* Untersuchung enthält sie Eisen, Stickoxyd und Ammoniak, etwa entsprechend der Formel $Fe(NO)_3NH_3$. Die bei niedriger Temperatur eingeschmolzene Substanz entwickelte nach kurzer Zeit starken Druck. Mit *Pyridin* gibt das Eisen-nitrosyl unter Gasentwicklung eine braune Lösung, aus der sich nach dem Filtrieren bei Luftabschluß gelbe Krystalle abscheiden, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Auch mit anderen stickstoffhaltigen Substanzen wie *Anilin* und *Pyrrol* erfolgt Reaktion. Mit wasserfreiem *Hydrazin* reagiert das Eisennitrosyl unter Feuererscheinung. Beim Eintragen in ein mit Sauerstoff gefülltes heißes Reagenzrohr verbrennt es unter Funkensprühen. Das *Verhalten gegen verdünnte Säuren* ist oben schon gekennzeichnet. Mit *konz.* Schwefelsäure entsteht die rote Lösung von $Fe(NO)SO_4$.

Digitized by Google

Mit Cyannatrium entsteht Nitroprussidnatrium. Beim Liegen an der Luft oxydiert sich die Substanz ziemlich rasch, aber nur oberflächlich. Sie behält hierbei längere Zeit die äußere Form der Krystalle, indem ein schützender Überzug von Eisenoxyd entsteht. Auch nach mehrtägigem Liegen an der Luft kann man beim Erhitzen für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure noch Stickoxyd austreiben.

Charakteristisch ist das Verhalten der Substanz *gegen Schwefelverbindungen des Typus HSR.* Man bekommt hier die sämtlichen, bisher bekannt gewordenen Schwefel–Eisen–Stickoxydsalze. Es entsteht also mit *Thiosulfat* das braune Dinitroso-eisen-(I)-thiosulfat $Fe(NO)_2S.SO_3K$. Mit *KSH* entsteht das schwarze Salz von Pavel $Fe_4(NO)_7S_3K$. Mit *Mercaptan* erhält man das Dinitroso-eisen-(I)-mercaptid $Fe(NO)_2SC_2H_5$, mit Kalium*xanthogenat* das Dinitroso-Eisen-(II)-xanthogenat $Fe(NO)_2(SCSOC_2H_5)_2$.

Das Stickoxyd ist also in den letztgenannten Substanzen direkt an das Eisenatom gebunden. *Das Eisen ist der Träger des Stickoxyds und bringt es bei diesen Synthesen in die Moleküle der Schwefel–Eisen–Stickoxydverbindungen hinein,* wobei es gleichzeitig je nach den Umständen in die einwertige oder in die zweiwertige Form auf Kosten des Stickoxydes übergeht.

Mit dem Eisennitrosyl ist das gemeinsame Prinzip gefunden, welches allen Eisen–Stickoxydverbindungen zugrunde liegt.

Digitized by Google

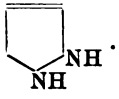
Über Δ^1- und Δ^2-Pyrazoline;

von *K. v. Auwers* und *E. Cauer*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 6. April 1929.)

Die Strukturchemie läßt 3 Typen von Pyrazolinen erwarten, die man als Δ^1-, Δ^2- und Δ^3-Pyrazoline bezeichnen kann:

A. B. C. 

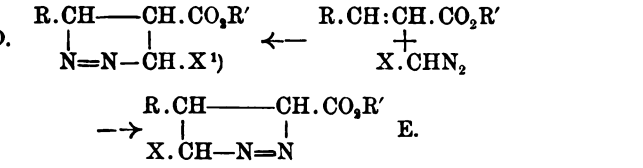
Wahrscheinlichkeitsgründe sprechen dafür, daß die bis jetzt bekannt gewordenen Vertreter dieser Körperklasse sich sämtlich vom Schema B ableiten, doch fehlt ein strenger Beweis dafür. Versuche zur Darstellung von Pyrazolinen mit einer Azo- oder Hydrazogruppe sind dem Anschein nach nicht ernstlich angestellt worden, wenn man auch das vorübergehende Auftreten derartiger Verbindungen bei gewissen Reaktionen angenommen hat.

Da wir für Untersuchungen in der Gruppe des Pyrazols eine Reihe von Pyrazolinen als Ausgangsmaterialien brauchten, haben wir diese Gelegenheit benutzt, um erstens einen der Hauptbildungsprozesse dieser Körper etwas näher zu studieren, und zweitens die Frage nach der Existenzfähigkeit von Verbindungen des Typus A zu prüfen.

Nach den grundlegenden Untersuchungen Buchners[1]), die später v. Pechmann[2]) ergänzt hat, können *Pyrazolincarbonsäureester* durch Anlagerung aliphatischer Diazoverbindungen, wie Diazoessigester und Diazomethan, an die Ester passender ungesättigter Säuren gewonnen werden. Ist das Molekül des Esters symmetrisch gebaut, wie beispielsweise bei den Fumar- und Maleinsäureestern, so kann über die Struktur der Kondensationsprodukte kein Zweifel bestehen. In allen anderen Fällen ist dagegen ein zwiefacher Verlauf der Reaktion denkbar:

[1]) A. **273**, 214 (1893). [2]) B. **33**, 3590, 3594, 3597 (1900).

Digitized by Google



D. $R.CH{-}CH.CO_2R' \leftarrow R.CH{:}CH.CO_2R'$ with $N{=}N{-}CH.X$[1]) and $X.CHN_2$

$\rightarrow R.CH{-}CH.CO_2R'$ with $X.CH{-}N{=}N$ E.

Buchner glaubte anfänglich, daß die Anlagerung im Sinne des Schemas D erfolge, jedoch wies Sjollema[2]) nach, daß dies ein Irrtum war, und v. Pechmann[3]) zeigte dann, daß in den von ihm untersuchten Fällen die Reaktion ausschließlich nach E vor sich geht, die Angliederung des Stickstoffpaars also in Nachbarschaft zum Carboxalkyl stattfindet. Wir können dies auf Grund unserer eigenen Versuche bestätigen; insbesondere stellten wir fest, daß auch die Ester der Zimtsäure, bei denen man am ersten einen uneinheitlichen Verlauf der Anlagerung hätte erwarten können, mit Diazomethan ausschließlich nach Schema E reagieren.

Auffällig ist, daß diese Anlagerungsregel nicht zu gelten scheint, wenn sich eine Diazoverbindung an einen Ester mit einer dreifachen Kohlenstoffbindung im Molekül anlagert, denn nach Beobachtungen von Buchner[4]) und seinen Mitarbeitern bildet sich aus Phenylpropiolsäureester und Diazoessigester vorzugsweise *5-Phenyl-pyrazol-3,4-dicarbonsäureester*, während der zu erwartende *4-Phenyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäureester* nur als Nebenprodukt entsteht. Diese Verhältnisse verdienen eine genauere Prüfung.

Wie bereits Buchner angenommen hat, führt die Verkettung einer Diazoverbindung mit einem Olefincarbonsäureester entsprechend der oben gewählten Formulierung primär zu einem *Δ^1-Pyrazolin*. Über den Grad von Beständigkeit solcher Körper läßt sich nichts bestimmtes voraussagen. Buchner war der Ansicht, daß sie sich so-

---

[1]) X = H, Alkyl, CO_2R. [2]) A. 279, 253 (1894).

[3]) B. 33, 3594 (1900). — Die auf S. 3595 gegebenen Formeln sind durch ein Versehen verkehrt geraten.

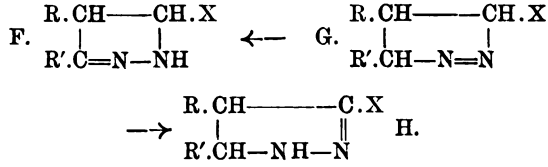
[4]) B. 26, 256 (1893); 27, 869 (1894). — Die den einzelnen Verbindungen in diesen Arbeiten erteilten Formeln sind im Sinne Sjollemas abzuändern.

Digitized by Google

fort in Δ^2-Pyrazoline umlagern, schloß dies aber nur daraus, daß die erhaltenen Verbindungen Monosilbersalze lieferten und sich gegen Mineralsäure ähnlich wie Hydrazone verhielten. Es ist jedoch klar, daß diese Tatsachen das Vorliegen von Δ^1-Pyrazolinen nicht ausschließen, denn die Umwandlung in die Isomeren kann möglicherweise erst unter dem Einfluß der betreffenden Reagenzien erfolgt sein.

Abgesehen hiervon bleibt weiter zunächst die Frage offen, in welchem Sinne die Umlagerung verläuft. Für Buchner kam freilich diese Frage nicht in Betracht, denn da er mit Diazoessigester arbeitete, mußten stets symmetrisch gebaute Primärprodukte G ($R' = X$, $X = CO_2R$) entstehen, die bei der Wanderung eines Wasserstoffatoms aus einer der beiden CHX-Guppen nur einheitliche Δ^2-Pyrazoline liefern konnten.

Anders steht es, wenn man Diazomethan oder ähnliche Substanzen benutzt, wie das folgende Schema ($R' =$ Alkyl) ohne weiteres erkennen läßt.



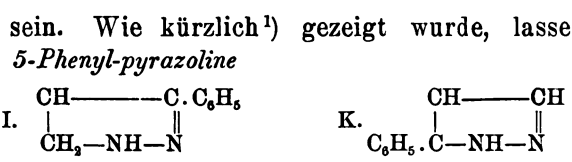
Zwar ist das Schema H wahrscheinlicher, da es zu einer Verbindung mit einer Konjugation führt, doch konnte ein Verlauf nach F nicht von vornherein ausgeschlossen werden, vielmehr mußte damit gerechnet werden, daß beide Prozesse nebeneinander verliefen.

Es galt also, festzustellen, ob die Kondensationsprodukte Δ^1- oder Δ^2-Pyrazoline sind, und im zweiten Fall, ob sie dem Typus F oder H entsprechen.

Daß chemische Methoden allein, vor allem zur Beantwortung der ersten Frage, nicht unbedingt geeignet erscheinen, wurde bereits angedeutet. Dagegen durfte man, wie in ähnlichen Fällen, von der *Spektrochemie* Hilfe erwarten. Allerdings mußten dabei einige Voraussetzungen

Digitized by Google

erfüllt sein. Wie kürzlich[1]) gezeigt wurde, lassen sich *3-* und *5-Phenyl-pyrazoline*



dadurch leicht erkennen, daß die ersten starke Exaltationen aufweisen, während die anderen annähernd optisch normal sind. Besteht derselbe Unterschied zwischen Pyrazolin-carbonsäureestern von den Typen H und G, und verläuft die Isomerisierung eines Δ^1-Pyrazolins zu einer Δ^2-Verbindung im Sinne des Schemas H, so mußte die spektrochemische Untersuchung der Reaktionsprodukte eine klare Antwort auf die gestellte Frage geben, denn die spektrochemischen Konstanten von Δ^1-Pyrazolinen müssen mit den theoretischen Werten ungefähr übereinstimmen. Mäßige Abweichungen sind freilich denkbar, da die optischen Äquivalente für $N^{=N}$ aus acyclischen Verbindungen abgeleitet worden sind[2]), und der Ringschluß sie etwas beeinflussen kann.

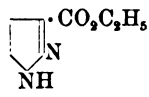
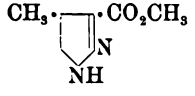
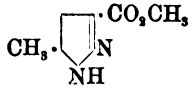
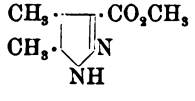
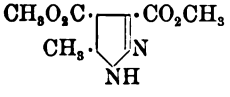
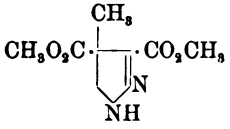
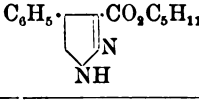
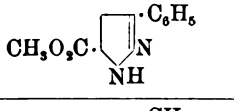
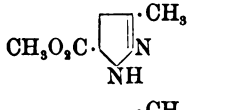
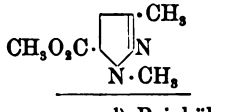
Um zunächst das spektrochemische Verhalten von Pyrazolin-carbonsäureestern, die dem Schema H entsprechen, kennen zu lernen, lagerte man teils *Diazomethan*, teils *Diazoäthan* an Ester der *Acrylsäure*, *Crotonsäure*, *Maleinsäure*, *Citraconsäure* und *Zimtsäure* an. Daß die für die entstandenen Verbindungen angenommenen Formeln (vgl. Tab. I, Nr. 1—7) tatsächlich richtig sind, beweisen ihre hohen Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens, denn diese sind nur verständlich, wenn die Moleküle dieser Pyrazoline eine Konjugation besitzen. Die Höhe der Überschüsse entspricht ungefähr der bei den 3-Phenyl-pyrazolinen festgestellten und erklärt sich daraus, daß die exaltierende Wirkung des Systems —N=C—C=O(OR) durch die Restvalenzen des Stickstoffs noch gesteigert wird.

Daß im Gegensatz dazu die entsprechend gebauten *Pyrazol-carbonsäureester* optisch fast normal sind[3]), ist in dem verschiedenen spektrochemischen Grundcharakter der beiden Körpergruppen begründet. In den Pyrazolen

[1]) Auwers und Heimke, A. 458, 175 (1927).
[2]) B. 61, 1030 (1928). [3]) Z. ph. Ch. 122, 219 f. (1926).

Digitized by Google

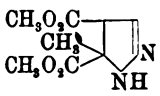
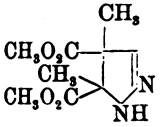
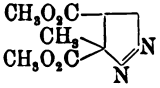
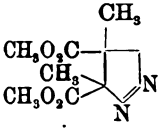
Tabelle I.[1])

Nr.	Formel	t^0	Siedepunkt(°)	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ in %	$E\,(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ in %	$E\,\Sigma_D^{20}$
1		100,2	—	—	—	*+1,67*	*+1,79*	*+ 97*	—	+1,5
2		56,6	139—140 (13″)	—	—	*+1,56*	*+1,68*	*+101*	—	+1,5
3		57,3	138 (12″)	—	—	*+1,63*	*+1,80*	*+ 93*	—	+1,65
4		21,4	139—140 (14″)	1,101	1,506	+1,43	+1,54	+ 83	—	+1,55
5		68,4	145—153 (2″)	—	—	*+1,53*	*+1,61*	*+ 72*	—	+1,4
6		61,3	178—181 (12″)	—	—	*+1,04*	*+1,12*	*+ 66*	—	+0,95
7		21,6	—	1,095	1,617	+0,94	+1,05	+ 45	—	+1,05
8		17,5	178 (12″)	1,179	1,578	+1,26	+1,37	+ 69	—	+1,35
9		19,4	115—118 (14″)	1,139	1,476	+0,04	+0,04	− 3	− 4	+0,05
10		13,3	104 (11″)	1,152	1,501	−0,09	−0,06	—	—	−0,05

[1]) Bei höherer Temperatur erhaltene Werte sind *kursiv* gedruckt.
[2]) Mittelwerte. [3]) In Chinolin.

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Formel	$t°$	Siedepunkt(°)	$d_4^{20°}$	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ in %	$E\Sigma_D^{20}$
11		20,0	172 (20″)	1,230	1,479	+0,05	+0,07	− 2	− 4	+0,05
12		99,7	—	—	—	+0,20	+0,23	− 5	—	−0,05
13		17,6	148 (12″)	1,200	1,464	−0,03	−0,02	− 4	− 8	−0,0[1]
14		17,0	149 (11″)	1,172	1,466	−0,05	−0,02	− 4	—	−0,0

bilden, wie in anderen Heterocyclen, die beiden Doppelbindungen ein System von erniedrigtem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen. Diese Wirkung kann dadurch, daß durch Zutritt einer Carboxalkyl-Gruppe eine „*aktive*“ Konjugation entsteht, zwar bis zu einem gewissen Grade aufgehoben werden, verhindert aber deren volle Auswirkung. Dagegen ist die isolierte Doppelbindung in den Pyrazolinen diesem entgegengesetzten Einfluß nicht ausgesetzt; die spektrochemische Wirkung des konjugierten Systems macht sich daher ungeschwächt geltend.

Die Exaltationen der Verbindungen Nr. 6 und 7 der Tabelle bleiben hinter denen der anderen etwas zurück. Im ersten Falle mag dies an der *gem.* Gruppe $C\langle^{CH_3}_{CO_2CH_3}$ liegen; der andere Körper mußte in Chinolin untersucht werden, das Lösungsmittel hat also vielleicht einen Einfluß ausgeübt. Im übrigen ist zu bedenken, daß Pyrazoline

[1]) Mittelwerte.

Digitized by Google

meist leicht veränderliche Substanzen sind, die nicht immer in dem Zustand von Reinheit erhalten werden können, der für genaue optische Bestimmungen erforderlich ist.

Bemerkt sei noch, daß die Anlagerung von *Diazomethan* in all diesen Fällen sehr glatt verlief und spätestens nach wenigen Stunden vollendet war. Viel langsamer reagierte im allgemeinen *Diazoäthan*, denn erst nach 3—4 Tagen pflegte der Prozeß zu Ende zu sein; nur mit dem besonders reaktionsfähigen Acrylsäureester trat es sofort zusammen. Daß entsprechend auch die Anlagerung von *Phenyldiazomethan* an Crotonsäuremethylester mehrere Tage erfordert, war zu erwarten. In diesem Fall gelang es nicht, das entstandene Pyrazolin in reinem Zustand zu gewinnen, denn bei den Versuchen es zu isolieren, zumal bei der Vakuumdestillation, zersetzte es sich.

Die zum Vergleich erforderlichen *konjugationsfreien* Pyrazolin-carbonsäureester vom Schema F waren schwerer zugänglich. Einen Weg zu ihnen bietet die Kondensation von Verbindungen des Typus $R.CO.CH{:}CH.CO_2H(R)$ mit Hydrazin. Von diesen Substanzen ist die *β-Benzoyl-acrylsäure* leicht zu gewinnen, jedoch eignet sich der aus ihr erhältliche *3-Phenyl-pyrazolin-5-carbonsäuremethylester* (Tab. I, Nr. 8) nicht für Vergleichszwecke, da er infolge der Atomgruppe $N{=}C.C_6H_5$ starke Exaltationen besitzt.

Bei diesen Versuchen wurde übrigens festgestellt, daß der von Gabriel und Colman[1]) aus der Säure und Hydrazin erhaltene Körper vom Schmelzp. 186° kein Hydrazin, sondern die aus ihm durch Umlagerung entstandene *Phenyl-pyrazolin-carbonsäure* ist. Die Substanz liefert nämlich mit salpetriger Säure ein *Nitrosoderivat* und wird durch Brom zur *4-Brom-3,5-phenyl-pyrazol-carbonsäure* oxydiert.

Um zu einem konjugationsfreien Pyrazolin zu gelangen, gingen wir vom *β-Acetyl-acrylsäure-methylester* aus, der allerdings in größeren Mengen nur ziemlich mühsam darzustellen ist. Bei der Umsetzung mit salzsaurem Hydrazin entstand aus ihm in wechselnder Ausbeute der gewünschte *3-Methyl-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester* (Tab. 1, Nr. 9), und in ähnlicher Weise wurde auch dessen *1-Methyl-derivat* (Nr. 10) gewonnen.

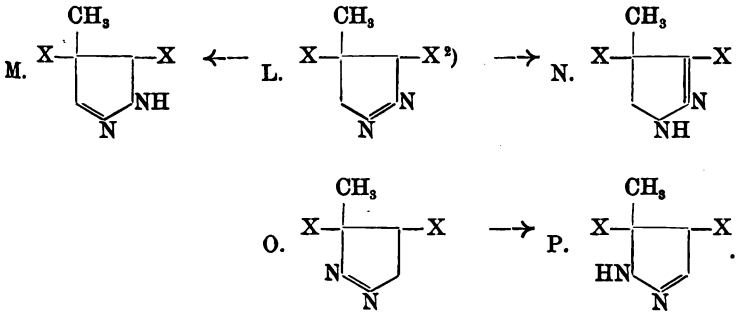
[1]) B. 32, 398 (1899).

Digitized by Google

Zwei weitere Pyrazolin-carbonsäureester ohne Konjugation (Nr. 11 und 12) wurden später durch Umlagerung der entsprechenden Δ^1-Pyrazoline erhalten (vgl. unten). Alle 4 Verbindungen sind, wie vorausgesehen, spektrochemisch normal, lassen sich also von der ersten Gruppe der Pyrazolin-carbonsäureester mit Sicherheit unterscheiden.

Nachdem so eine zuverlässige Methode für die Konstitutionsbestimmung der hier in Frage kommenden Pyrazoline geschaffen war, traten wir an die Frage heran, ob die primären Anlagerungsprodukte aus ungesättigten Estern und Diazoverbindungen unter Umständen existenzfähig sind. Dies wird am ersten dann zu erwarten sein, wenn im Molekül kein wanderungsfähiger Wasserstoff vorhanden ist, das Δ^1-Pyrazolin also völlig substituiert ist. In zweiter Linie konnte man eine gewisse Beständigkeit dieser Pyrazoline vielleicht dann erwarten, wenn zwar die Möglichkeit einer Umlagerung gegeben war, diese aber zu einem konjugationsfreien Δ^2-Pyrazolin führen mußte, denn die Neigung zur Bildung derartiger Produkte wird geringer sein als das Bestreben, in ein konjugiertes System überzugehen.

Wegen der leichteren Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien haben wir uns zunächst mit dem zweiten Fall beschäftigt und die Einwirkung von *Diazomethan* auf *Citraconsäuremethylester* untersucht. Theoretisch konnten hierbei 5 Verbindungen verschiedener Struktur[1]) entstehen, wie folgende Übersicht zeigt:



[1]) Stereoisomerie soll außer Betracht bleiben. [2]) $X = CO_2CH_3$.

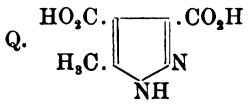
Digitized by Google

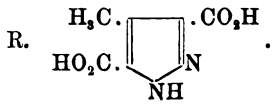
Nach dem, was oben angeführt wurde, war mit der Existenz von L und M nicht zu rechnen; es kamen also nur N bis P in Betracht.

v. Pechmann und Burkard[1]) haben diese Reaktion bereits studiert, jedoch das erhaltene Produkt sogleich mit Brom zum Pyrazol oxydiert. Da sie nur die 3(5)-Methyl-pyrazol-4-carbonsäure erhielten, glaubten sie, daß primär nur der Körper O bzw. P entstanden sei.

In Wirklichkeit verläuft jedoch die Umsetzung weniger einfach. Als das aus 18 g Citraconsäure-methylester gewonnene Rohprodukt im Vakuum rektifiziert wurde, ging zuerst ein Vorlauf (3 g) über, der sich als *Trimethylenderivat* erwies (vgl. unten). Dann folgte die Hauptfraktion (12 g), während 2 g als Nachlauf bei wesentlich höherer Temperatur übergingen.

Die hochsiedende Fraktion besaß die Zusammensetzung eines *Methyl-pyrazolin-dicarbonsäure-dimethylesters* und wies kräftige Exaltationen in Refraktion und Dispersion auf, mußte demzufolge der Körper N — hervorgegangen aus L — sein. Um seine Struktur auch chemisch zu beweisen, oxydierte man ihn mit Brom und erhielt hierbei nach Verseifung eine *Methyl-pyrazol-dicarbonsäure* vom Schmelzp. 313°. Zu ihrer Entstehung mußte entweder das in 4-Stellung befindliche Carboxymethyl oder das Methyl an das benachbarte 5-Kohlenstoffatom gewandert sein, d. h. die Säure konnte der Formel Q oder R entsprechen.





Zur Synthese der noch nicht bekannten ersten Säure lagerte man Diazoäthan an Maleinsäure-dimethylester an und oxydierte das entstandene Pyrazolin mit Brom. Die so erhaltene *5-Methyl-pyrazol-3,4-dicarbonsäure* schmolz wasserfrei bei 229—230°, war also verschieden von dem fraglichen Produkt. So blieb für dieses nur die Formel R übrig,

[1]) B. **33**, 3597 (1900).

Digitized by Google

und tatsächlich gewann man die gleiche Säure, als man nach den Angaben von Klages[1]) Acetylaceton mit Diazoessigester kondensierte, das Reaktionsprodukt oxydierte und schließlich verseifte.

Es ist bemerkenswert, daß bei der Oxydation des Pyrazolins N der negative Rest wandert, denn in der Regel verschwindet er in solchen Fällen aus dem Molekül.

Die Hauptfraktion besaß die gleiche Zusammensetzung wie der Nachlauf, war aber optisch normal, konnte also die Verbindung O oder P sein. Die Entscheidung lieferte in diesem Fall die *chemische* Untersuchung. Alle von uns daraufhin untersuchten Δ^2-Pyrazoline — mit oder ohne Konjugation — setzen sich mit Chlorameisensäureestern heftig um; auch mit Phenylisocyanat reagieren sie sofort, denn beim Vermischen mit diesem Reagens tritt stets eine mehr oder weniger starke Wärmeentwicklung auf, und das Gemisch erstarrt allmählich zu einer harten Masse, die einen Harnstoff darstellt. Die fragliche Substanz verhielt sich jedoch vollkommen indifferent gegen Phenylisocyanat; ebenso fand beim Vermischen mit Chlorameisensäureester keine sichtbare Reaktion statt; erst nach einiger Zeit war eine Einwirkung bemerkbar, die jedoch zu keinem definierten Produkt führte.

Dieses Verhalten des Körpers ließ kaum einen Zweifel daran, daß in ihm ein Körper ohne Imidogruppe, also ein *Δ^1-Pyrazolin* vorlag. Traf dies zu, so war zu erwarten, daß er sich auf irgendeine Weise in das isomere *Δ^2-Pyrazolin* P umlagern lassen würde. In der Tat war dies leicht zu erzielen, denn als trockner Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Pyrazolins eingeleitet wurde, schied sich ein Salz ab, aus dem durch Alkali eine neue Base in Freiheit gesetzt wurde. Diese war gleichfalls optisch normal, reagierte aber sofort mit Phenylisocyanat und verhielt sich auch sonst wie ein Δ^2-Pyrazolin.

Zur sicheren Feststellung seiner Konstitution wurde das Pyrazolin mit Brom oxydiert und das Reaktionsprodukt

[1]) B. 36, 1128 (1903).

Digitized by Google

verseift. In Bestätigung der Angaben von Burkard und v. Pechmann, die denselben Versuch mit ihrem Rohprodukt ausführten, erwies sich die erhaltene Säure als die *(3)5-Methyl-pyrazol-4-carbonsäure*. In diesem Fall war also bei der Oxydation CO_2CH_3 aus der *gem.* Gruppe abgespaltet worden. Auch das Δ^1-Pyrazolin ging bei gleicher Behandlung in diese Säure über, da es durch den bei der Einwirkung von Brom entstehenden Bromwasserstoff sofort in das Δ^2-Isomere verwandelt wird.

Das als Vorlauf erhaltene Trimethylen-derivat war der *Dimethylester* einer *1-Methyl-trimethylen-1,2-dicarbonsäure* oder eines Gemisches der beiden Stereoisomeren. Durch Verseifung und Erhitzen des entstandenen Produktes mit Acetylchlorid auf hohe Temperatur stellte man nach den Angaben von Ingold[1]) das Anhydrid der *cis*-Säure dar. Der Siedepunkt ($Sp._{11}$ 126—127°) lag erheblich niedriger, als er in der Literatur angegeben ist ($Sp._{19-20}$ 154—157°); leider hatten wir noch keine Gelegenheit, unsere Beobachtung nachzuprüfen. Den Schmelzpunkt der Säure fanden wir dagegen in Übereinstimmung mit Ingold bei 142°. Die Identität des Präparates ist damit festgestellt.

Um noch einen zweiten Vertreter der Δ^1-Pyrazoline kennen zu lernen, lagerte man *Diazomethan* an *Pyrocinchonsäure-dimethylester* an. Im Gegensatz zu den sonstigen Versuchen mit Diazomethan verlief die Reaktion äußerst langsam, jedoch sehr glatt, denn man erhielt als einziges Reaktionsprodukt die *Verbindung* S.

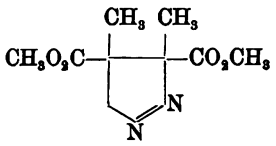
Daß der Körper optisch normal ist, war nicht beweisend für seine Konstitution, denn ein möglicherweise durch Umlagerung aus ihm entstandenes Δ^2-Pyrazolin hätte sich ebenso verhalten. Beweisend war erstens seine Indifferenz gegen Phenylisocyanat. Erst nach 10 tägigem Stehen der Mischung war eine geringe Menge des gleichen Harnstoffs entstanden, den man später aus dem isomeren Δ^2-Pyrazolin schon nach 4—5stündiger Einwirkung des Isocyanats gewann. Vermutlich hatte eine allmähliche Um-

[1]) Soc. **127**, 398 (1925).

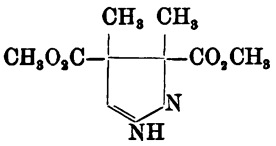
Digitized by Google

lagerung begonnen, die vielleicht durch das Phenylisocyanat bewirkt wurde. Zweitens ließ sich der Körper durch Chlor-

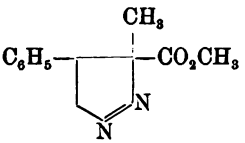
S.



T.



U.



wasserstoff ebenso glatt wie das niedere Homologe in das *Δ^2-Pyrazolin* T verwandeln, das in normaler Weise mit Phenylisocyanat reagierte.

Auch aus *α-Methyl-zimtsäure-methylester* und *Diazomethan* hofften wir ein Δ^1-Pyrazolin, die Verbindung U, zu gewinnen, doch gelang bis jetzt die Reindarstellung nicht, da sich das Reaktionsprodukt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe nicht unzersetzt rektifizieren ließ. Erhitzte man es unter gewöhnlichem Druck auf höhere Temperatur, so fand eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt, und man erhielt ein konstant siedendes, stickstofffreies Produkt. Die Vermutung, daß der Körper der Methylester einer 1-Methyl-2-phenyl-trimethylen-1-carbonsäure sei, wurde durch die spektrochemische Untersuchung als irrig erwiesen, denn die erhaltenen Werte waren nur mit der Annahme vereinbar, daß die Substanz ein *α, β-Dimethyl-zimtsäure-methylester* war. Dazu stimmte die Empfindlichkeit des Körpers gegen Kaliumpermanganat, während Trimethylen-carbonsäuren von diesem Reagens nicht angegriffen werden. Bei der Verseifung des Esters entstand ein Öl; es lag also entweder die reine *cis*-Form der Säure vor oder ein Gemisch, in dem diese stark überwog.[1])

Das chemische Verhalten der Δ^1-Pyrazoline, insbesondere gegen Reduktionsmittel, soll noch näher erforscht werden. Ebenso soll geprüft werden, ob solche Verbindungen unter Umständen auch dann existenzfähig sind, wenn für sie die Möglichkeit besteht, durch Umlagerung in ein Δ^2-Pyrazolin mit einer Konjugation überzugehen. Ausgeschlossen ist dies nicht, da die Beständigkeit der einzelnen Δ^1-Pyrazoline sehr verschieden zu sein scheint. Denn während, wie be-

[1]) Vgl. Rupe, Steiger und Fiedler, B. 47, 69 (1914).

Digitized by Google

merkt, die Verbindung S recht haltbar ist, beginnt der um ein Methyl ärmere Körper P sich sofort nach seiner Darstellung zu zersetzen, indem er in das entsprechende Trimethylenderivat übergeht. Bemerkenswerterweise geschieht dies ohne sichtbare Gasentwicklung, ähnlich wie es nach Curtius auch beim Diazoessigester der Fall ist.

Daß die Δ^1-Pyrazoline im allgemeinen leichter in Stickstoff und Abkömmlinge des Trimethylens zerfallen werden als die Δ^2-Isomeren, ergibt sich aus ihrem Bau. Schon Buchner hat beobachtet, daß mitunter neben den Trimethylen-derivaten Ester acyclischer ungesättigter Säuren auftreten, und glaubt, daß diese Art des Zerfalls eine Eigentümlichkeit von Pyrazolinen mit einer unsubstituierten Methylengruppe sei.[1]) Ob dies zutrifft, wäre noch genauer zu prüfen; wahrscheinlich kommen noch andere Faktoren ins Spiel. Wenn beispielsweise der durch Austritt von Stickstoff aus dem Pyrazolin U zunächst entstehende Rest

$$C_6H_5.CH.C(CH_3).CO_2CH_3$$
$$\quad\quad\quad

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung der verschiedenen *Pyrazolin-carbonsäureester* ließ man die mit absol. Äther verdünnten ungesättigten Ester zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge der betreffenden Diazoverbindung zufließen. Das Gemisch blieb darauf stehen, bis es sich vollkommen entfärbt hatte, oder seine Färbung nicht weiter verblaßte. Nach dem Verjagen des Äthers krystallisierte in manchen Fällen beim Abkühlen das Reaktionsprodukt aus; meist wurde es jedoch durch Destillation unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom gereinigt.

Um die Pyrazolin-derivate in die zugehörigen *Pyrazole* überzuführen, ließ man zu ihrer ätherischen Lösung unter guter Kühlung die äquimolekulare Menge Brom tropfen. Aus dem ausgefallenen bromwasserstoffsauren Salz wurde dann durch Verreiben mit Sodalösung die Base in Freiheit gesetzt.

Acrylsäure-äthylester und Diazomethan.

Angewandt: 4 g Ester und Diazomethan aus 10 ccm Nitrosomethylurethan. Nach 2 Stunden wurde die Lösung eingedampft. Beim Abkühlen auf -5^0 schied sich der *Pyrazolin-3-carbonsäureäthylester* (I, 1)[1] in kurzen, gedrungenen Prismen ab, die sich aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin, noch besser aber aus absol. Äther, umkrystallisieren ließen. Schmelzp. 73—74°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,0992 g Subst.: 17,2 ccm N (17°, 753 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$ Ber. N 19,7 Gef. N 19,8.

Oxydation mit Brom führte zum *Pyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester*, der sich aus Methylalkohol oder Schwerbenzin umkrystallisieren ließ. Feine Nädelchen vom Schmelzp. 157—158°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Benzol, schwer in Äther.

0,0714 g Subst.: 12,5 ccm N (13°, 750 mm).

$C_6H_8O_2N_2$ Ber. N 20,0 Gef. N 20,3.

Bei der Verseifung entstand die bekannte *Säure* vom Schmelzpunkt 210—212°.

---

[1]) Die Ziffern beziehen sich auf Tab. I.

Digitized by Google

Acrylsäure-methylester und Diazoäthan.

Angewandt: 6 g Ester[1]) und Diazoäthan[2]) aus 20 ccm Nitrosoäthylurethan. Das Gemisch entfärbte sich sofort. Unter 12 mm Druck ging das Kondensationsprodukt bei 138° über; die letzten Anteile waren stark gelbgrün gefärbt. Ausbeute: 7,5 g. Der anfangs ölige *5-Methyl-pyrazolin-3-carbonsäuremethylester* (I, 3) erstarrte zu glitzernden Blättchen und konnte aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Schmelzp. 42,5—44°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, desgleichen in Wasser.

0,1299 g Subst.: 21,8 ccm N (10°, 752 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$ Ber. N 19,7 Gef. N 19,8.

1-Acetyl-derivat. Zu dem stark abgekühlten Pyrazolin gab man tropfenweise einen Überschuß von Acetylchlorid, filtrierte vom ausgeschiedenen Salz ab, dampfte ein und destillierte den Rückstand im Vakuum. Dickes, schwach gelbgrün gefärbtes Öl vom Siedep.$_{12}$ 140°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Wasser, schwer in Ligroin.

0,1074 g Subst.: 14,5 ccm N (16°, 743 mm).

$C_8H_{12}O_3N_2$ Ber. N 15,2 Gef. N 15,3.

1-Carboxäthyl-derivat. Wurde entsprechend mit Chlorameisensäureester dargestellt und aus Ligroin umkrystallisiert. Schmelzpunkt 84—85,5°. Der Stickstoffgehalt wurde aus unbekannten Gründen zweimal um etwa 1 Proc. zu hoch gefunden, obwohl das Präparat rein zu sein schien.

1-Methyl-derivat. Da die Methylierung nur schwer erfolgte, kochte man das Pyrazolin einige Stunden in methylalkoholischer Lösung mit 10 Molg. Natriummethylat und 12 Molg. Methyljodid. Nach der üblichen Aufarbeitung stellte das Reaktionsprodukt ein gelbgrün gefärbtes Öl dar, das unter 12 mm Druck bei etwa 105° überging. Genau ließ sich der Siedepunkt wegen der kleinen Menge nicht bestimmen. Auch

---

[1]) Zur Darstellung des *Acrylsäure-methylester* empfiehlt sich das Verfahren von Moureu, Murat und Tampier, A. ch. [9], **15**, 245 (1921). Als man 10 g β-Chlorpropionsäure-methylester mit 14 g Diäthylanilin im Ölbad erhitzte, destillierte bei einer Badtemperatur von etwa 170° der Ester in dem Maße, wie er entstand, ab, und man erhielt 5,5 g = 78 Proc. d. Th. Ester vom Siedep. 80°.

[2]) *Diazoäthan* erhält man in einer Ausbeute von durchschnittlich 35 Proc. — statt 20 Proc. —, wenn man die Vorschrift v. Pechmanns (B. **31**, 2643 [1898]) in der Weise abändert, daß man zu einer siedenden Lösung von 10 g Nitrosoäthylurethan in 300 ccm absol. Äther 20 ccm einer 25-proc. methylalkoholischen Kalilauge so rasch zutropfen läßt, als das rotbraune Diazoäthan mit dem Äther abdestilliert. Größere Mengen des Nitrosourethans auf einmal zu verarbeiten, ist nicht zweckmäßig.

Digitized by Google

ergab die Analyse (gef. N 16,8, statt ber. 18,0), daß die Substanz nicht ganz rein war.

β-Acetyl-acrylsäure-methylester und Hydrazin.

Bei der Einwirkung von *Hydraxinhydrat* auf den Ester entsteht hauptsächlich das *Hydraxid* der Säure; die Menge des daneben gebildeten Pyrazolin-derivates ist gering. Bessere Ausbeuten an diesem lieferte folgende Arbeitsweise: 2,6 g Ester löste man in wenig Alkohol, gab eine wäßrige Lösung von *salzsaurem* Hydrazin (aus 1,6 g Hydrat) hinzu und ließ das Ganze 24 Stunden bei mäßig erhöhter Temperatur stehen. Unveränderten Ester entfernte man darauf durch Äther, neutralisierte genau und schüttelte den *3-Methyl-pyraxolin-5-carbonsäure-methylester* (I, 9) mit Chloroform aus. Unter 12 mm Druck ging er bei 117° als wasserhelles, leicht zersetzliches Öl über. Die Ausbeute betrug im günstigsten Fall 60 Proc. d. Th. Leicht löslich in Wasser, mäßig in Äther.

0,1277 g Subst.: 22,0 ccm N (15°, 751 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$ Ber. N 19,7 Gef. N 19,8.

Als man 0,7 g dieses Esters und 0,55 g Phenylisocyanat zusammengab, erwärmte sich das Gemisch sehr stark und begann nach $^1/_2$ Stunde krystallinisch zu erstarren. Das *1-Phenyl-carbonamid* krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen und schmilzt bei 117,5° bis 118,5°. Mäßig löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser.

0,0913 g Subst.: 12,8 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 16,1 Gef. N 16,1.

Das *Acetylderivat* wurde wie das Isomere dargestellt und aus Äther umkrystallisiert. Weißes Pulver vom Schmelzp. 52,5—55. Im allgemeinen leicht löslich.

3,930 mg Subst.: 0,5620 ccm N (20°, 723 mm).

$C_8H_{12}O_3N_2$ Ber. N 15,9 Gef. N 15,3.

Die *1-Carboxäthyl-verbindung* wurde in entsprechender Weise gewonnen und gleichfalls durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt. Weißes Pulver vom Schmelzp. 53—54,5°. Schwer löslich in Ligroin, sonst im allgemeinen leicht löslich.

4,090 mg Subst.: 0,4704 ccm N (19°, 723 mm).

$C_9H_{14}O_4N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 12,8.

Derselbe Körper sollte aus dem *Carbäthoxy-hydraxon* des *β-Acetyl-acrylsäure-methylesters* durch Ringschluß entstehen. Als man zu diesem Zweck die Komponenten in wäßrig-alkoholischer Lösung auf 40—50° erwärmte, schied sich bald ein weißer Niederschlag aus, den man aus Ligroin umkrystallisierte. Verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 127—127,5°.

Digitized by Google

Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Die Substanz war isomer mit der Verbindung (54°), stellte also das ursprüngliche *Hydrazon* dar. Daß in diesem Fall kein Ringschluß eingetreten war, steht mit anderen Beobachtungen im Einklang.[1])

0,1049 g Subst.: 12,55 ccm N (17°, 731 mm).

$C_9H_{14}O_4N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,3.

Um zum *1,3-Dimethyl-pyrazolin-5-carbonsäuremethylester* zu gelangen, setzte man den Acetyl-acrylsäureester in derselben Weise mit Methylhydrazin ($1^1/_2$ Mol.) um, wie mit Hydrazin, und arbeitete auch ebenso auf. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes gingen unter 11 mm Druck bei 104° geringe Mengen einer Substanz über, die Pyrazolincharakter besaß, der weitaus größte Teil verharzte aber. Auf eine Analyse des Pyrazolins wurde verzichtet, da es sich an der Luft sofort tiefbraun färbte.

Crotonsäure-methylester und Diazomethan.

Die Kondensation wurde nach der Vorschrift v. Pechmanns und Burkards[2]) durchgeführt. Nach 3—4 Stunden arbeitete man auf. Das Reaktionsprodukt ging unter 13 mm Druck bei 139° als farbloses Öl über und erstarrte bald. Aus Petroläther krystallisiert der *4-Methyl-pyrazolin-3-carbonsäuremethylester* (I, 2) in flachen, rhombischen Tafeln. Schmelzp. 33—35°. Löst sich in den meisten organischen Mitteln leicht und ist auch in Wasser löslich. Bei längerem Liegen an der Luft zersetzt sich der Körper unter Gelbfärbung.

0,1238 g Subst.: 0,2301 g CO_2, 0,0796 g H_2O.

$C_6H_{10}O_2N_2$ Ber. C 50,7 H 7,1
Gef. „ 50,7 „ 7,2.

Zu 1 g Ester ließ man unter starker Kühlung 2 g Benzoylchlorid tropfen und erhitzte das Gemisch im Ölbad auf 110°, bis nach 1 Stunde die Entwicklung von Salzsäure beendet war. Das beim Erkalten rasch ausfallende rohe *Benzoylderivat* wurde auf Ton abgepreßt und darauf 2—3 mal aus Ligroin umkrystallisiert. Hellgelbes, sandiges Pulver vom Schmelzp. 89—90°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,0707 g Subst.: 7,4 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 11,4 Gef. N 11,7.

Durch Oxydation des freien Pyrazolins mit Brom erhielt man den *4-Methyl-pyraxol-3(5)-carbonsäuremethylester* vom Schmelzp. 170—171° und aus ihm die freie, bei 218—220° schmelzende *Säure.*[3])

---

[1]) Vgl. A. **458**, 191 (1927).
[2]) B. **33**, 3592 (1900).
[3]) B. **33**, 3593 (1900).

Digitized by Google

Crotonsäure-methylester und Diazoäthan.

Zu einer ätherischen Lösung von Diazoäthan aus 30 g Nitroso-äthylurethan gab man 7,8 g Ester und ließ das Gemisch in einem Kolben, der durch einen mit Kapillarrohr versehenen Kork verschlossen war, vor Licht und Wärme geschützt stehen. Nach 3—4 Tagen war die Lösung entfärbt. Der in fast quantitativer Ausbeute erhaltene *4,5-Dimethyl-pyrazolin-3-carbonsäuremethylester* (I, 4) siedete unter 14 mm Druck bei 139—140°. Gelbliches Öl. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwer in Ligroin, mäßig in Wasser.

0,1005 g Subst.: 16,0 ccm N (20°, 750 mm).

$C_7H_{12}O_2N_2$ Ber. N 17,9 Gef. N 17,9.

Der aus dem Pyrazolin durch Oxydation gewonnene *Dimethyl-pyrazol-carbonsäuremethylester* und die zugehörige *Säure* sollen in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

Ein Gemisch des Pyrazolins mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat erstarrte im zugeschmolzenen Rohr innerhalb von 3 Tagen vollkommen. Dieses *1-Phenyl-carbonamid* krystallisiert aus Methylalkohol in weißen Nadeln und schmilzt bei 111—113°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Ligroin.

0,1046 g Subst.: 14,3 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{14}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 15,3 Gef. N 15,3.

Crotonsäure-methylester und Phenyl-diazomethan.

5 g Ester wurden in eine ätherische Lösung von Phenyl-diazomethan aus 12 g Nitroso-benzylurethan eingetragen. Nach 2—3 Tagen war das Gemisch völlig entfärbt. Der Rückstand, der nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb, enthielt zweifellos das gewünschte *Pyrazolin*, jedoch gelang seine Isolierung nicht. Bei der Destillation im Vakuum trat stets heftige Zersetzung ein; ebenso führten Versuche, das Pyrazolin durch Salzsäure von passender Stärke aus dem Gemisch auszuziehen, nicht zu reinen Produkten.

Man ließ daher in einem neuen Versuch nach beendeter Kondensation zur ätherischen Lösung solange Brom tropfen, als es aufgenommen wurde, und kochte den entstandenen Niederschlag 1 Stunde mit konz. Salzsäure. Beim Erkalten schied sich die *4-Methyl-3(5)-phenyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure* aus und wurde darauf aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnene Säure ist ein hell-graubraunes Pulver und enthält 1 Molekül Wasser, das sie bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 120° verliert. Wasserfrei schmilzt sie bei 234—236° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser.

0,0933 g wasserhaltige Säure: 0,0075 g Verlust.

$C_{11}H_{10}O_2N_2 \cdot H_2O$ Ber. H_2O 8,2 Gef. H_2O 8,0.

Digitized by Google

0,0620 g wasserfreie Säure: 7,4 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 13,9 Gef. N 13,7.

Zimtsäure-äthylester und Diazomethan.

Angewandt: 12 g Ester und Diazomethan aus 15 g Nitroso-methylurethan. Nach 4 Stunden wurde der Äther verdampft und der feste Rückstand aus Ligroin (Siedep. 80—90°) umkrystallisiert. Der *4-Phenyl-pyrazolin-3-carbonsäureäthylester* bildet feine, weiße, büschelförmig verwachsene Nadeln und schmilzt bei 100—100,5°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,0620 g Subst.: 7,1 ccm N über 50-proc. Kalilauge (20°, 745 mm)

$C_{12}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 12,8 Gef. N 13,1.

Das Oxydationsprodukt, der *4-Phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester*, krystallisiert aus Alkohol oder Ligroin in weißen, glitzernden Blättchen vom Schmelzp. 162—162,5°. Leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Äther.

0,0793 g Subst.: 9,2 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,2.

Zimtsäure-amylester und Diazomethan.

9,4 g Ester gab man zu einer ätherischen Lösung von Diazomethan aus 9 g Nitroso-methylurethan. Nach 24 Stunden hatte sich der *4-Phenyl-pyrazolin-3-carbonsäureamylester* (I, 7) in flachen, weißen Blättchen ausgeschieden, die noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 109—111°. Leicht löslich in Aceton.

0,1001 g Subst.: 9,5 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{15}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 10,8 Gef. N 10,8.

Benzoyl-acrylsäure und Hydrazin.

Die *Benzoyl-acrylsäure* wurde nach der Vorschrift von Gabriel und Colman[1]) dargestellt, jedoch mit der Abänderung, daß man nach dem Zersetzen des Kondensationsproduktes die benzolische Schicht im Luftstrom einengte. Die Säure schied sich dabei fast rein ab; die Ausbeute betrug 80 Proc. d. Th. Das vermeintliche, bei 186° schmelzende *Hydrazon* der Säure erhielten wir in vortrefflicher Ausbeute, als wir die Säure nicht, wie die genannten Autoren, in 1 Molg. Hydrazinhydrat auflösten, sondern in $2^1/_2$ Molg., das Gemisch 2 bis 3 Stunden bei 60° stehen ließen, darauf mit Salzsäure neutralisierten und den entstandenen Niederschlag aus viel Wasser umkrystallisierten.

[1]) B. 32, 398 (1899).

Digitized by Google

Wie im allgemeinen Teil bemerkt, ist die Substanz die *3-Phenyl-pyrazolin-5-carbonsäure.*

Um das angebliche Hydrazon in ein Pyrazolinderivat zu verwandeln, kochte man die Substanz $^1/_2$ Stunde mit Eisessig. Der beim Erkalten ausfallende Körper, das *1-Acetyl-derivat* der Säure, wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 216—217,5° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Weiße Nädelchen; leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Eisessig, unlöslich in Benzol.

0,0537 g Subst.: 5,8 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{12}H_{12}O_3N_2$ Ber. N 12,1 Gef. N 12,2.

Das *1-Nitrosoderivat* der *3-Phenyl-pyrazolin-5-carbonsäure* fiel in weißen Flocken aus, als man zu einer Lösung der Säure in überschüssiger heißer Salzsäure eine konz. Lösung von Natriumnitrit (2 Molg.) setzte. Da der Körper beim Umkrystallisieren aus Wasser z. T. hydrolytisch gespaltet wurde, verzichtete man auf weitere Reinigung. Lichtbräunliches Pulver, das bei 133,5° unter stürmischer Gasentwicklung schmilzt. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Wasser, schwer in Benzol.

0,1049 g Subst.: 17,8 ccm N (16°, 733 mm).

$C_{10}H_9O_3N_3$ Ber. N 19,2 Gef. N 19,0.

Da Versuche, die Säure durch Methylalkohol und Schwefelsäure oder durch methylalkoholische Salzsäure zu verestern, zu Schmieren führten, stellte man schließlich den *Methylester* (I, 8) mittels einer ätherischen Lösung von Diazomethan dar. Er bildete ein gelbes, zähes Öl, das unter 12 mm Druck bei 178° siedete. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

0,0968 g Subst.: 11,2 ccm N (14°, 765 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 13,7 Gef. N 13,6.

Der Ester reagierte beim Vermischen mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat sofort unter Erwärmung, jedoch war der entstandene *Harnstoff* erst nach 2 Wochen völlig erstarrt. Kleine, weiße Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp. 136,5—137,5°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Äther.

0,0934 g Subst.: 10,5 ccm N (13°, 757 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,2.

Zur *Oxydation* trug man 1 g 3-Phenyl-pyrazolin-5-carbonsäure nach und nach in gekühltes Brom ein, entfernte nach $^1/_2$ Stunde das überschüssige Brom im Exsiccator, nahm den Rückstand in Natronlauge auf, filtrierte, säuerte darauf an und krystallisierte die ausgefallene *4-Brom-3,5-phenyl-pyrazol-carbonsäure* zweimal aus Eisessig um. Licht-

Digitized by Google

bräunlichgraues Pulver vom Schmelzp. 256—257°. Mäßig löslich in Alkohol und Eisessig.

Ein Vergleichspräparat wurde durch Bromierung der bekannten 3,5-Phenyl-pyrazol-carbonsäure[1]) dargestellt; es stimmte in jeder Beziehung mit dem anderen überein.

0,1407 g Subst.: 13,3 ccm N (18°, 732 mm).

$C_{10}H_7O_2N_2Br$ Ber. N 10,5 Gef. N 10,5.

Maleinsäure-dimethylester und Diazoäthan.

6 g Ester gab man zu einer ätherischen Lösung von Diazoäthan aus 30 ccm Nitroso-äthylurethan. Nach 3 Tagen war die Lösung entfärbt. Das Reaktionsprodukt, der *5-Methyl-pyrazolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester* (I, 5), war ein zähflüssiges Öl, das unter 2 mm Druck unscharf zwischen 145° und 153° überging.[2]) Durch Oxydation mit Brom und darauffolgende Verseifung durch konz. Salzsäure führte man die Substanz in die *5-Methyl-pyrazol-3,4-dicarbonsäure* über. Der Körper fällt aus Wasser als licht-bräunlichgraues Pulver aus, ist wasserhaltig und schmilzt in wasserfreiem Zustand bei 229—230°.

4,080 mg wasserfreie Säure: 6,435 mg CO_2, 1,410 mg H_2O.

$C_6H_{16}O_4N_2$ Ber. C 42,3 H 3,6
Gef. „ 43,0 „ 3,9.

Citraconsäure-dimethylester und Diazomethan.

Als Beispiel diene folgender Versuch! 18 g Ester trug man in eine ätherische Lösung von Diazomethan aus 20 ccm Nitrosomethylurethan ein, verjagte nach $1^1/_2$ Stunden den Äther und rektifizierte den Rückstand im Vakuum.

1. Fraktion: 3 g vom Siedep.$_{14}$ 104°. 2. Fraktion: 12 g vom Siedep.$_{12}$ 148°. 3. Fraktion: 2 g vom Siedep.$_{12}$ 178°.

Die *erste* Fraktion war ein schwach gelbgrün gefärbtes Öl von angenehmem, süßlichem Geruch, das sich in organischen Mitteln leicht löste, dagegen nicht in Wasser. Es war stickstofffrei und daher als *1-Methyl-trimethylen-1,3-dicarbonsäure-dimethylester* anzusprechen. Analyse und optische Untersuchung bestätigten dies.

---

[1]) Literatur s. Bülow, B. 37, 2204 (1904).

[2]) Der Körper wurde unmittelbar nach seiner Darstellung optisch untersucht. Auf eine Analyse, die am nächsten Tage vorgenommen werden sollte, mußte verzichtet werden, da die Substanz sich bereits zu stark verändert hatte.

Digitized by Google

0,1133 g Subst.: 0,2324 g CO_2, 0,0731 g H_2O.

$C_8H_{12}O_4$	Ber.	C 55,8	H 7,0
	Gef.	„ 55,9	„ 7,2.

$d_4^{19,5} = 1{,}1126$. — $d_4^{20} = 1{,}112$. — $n_\alpha = 1{,}44425$, $n_{He} = 1{,}44680$, $n_\beta = 1{,}45315$, $n_\gamma = 1{,}45862$ bei 19,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4466$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}O_2{<}O_2''$ (172,10)	40,07	40,25	0,61	0,99
Gef.	41,11	41,31	0,71	1,15
EM	+1,04	+1,06	+0,10	+0,16
EΣ	+0,60	+0,62	+16%	+16%

Zur Verseifung kochte man den Ester $^1/_2$ Stunde mit alkoholischer Lauge, säuerte an, verdampfte zur Trockne, zog den Rückstand mit heißem Aceton aus und dampfte wiederum ein. Um das zwischen 100° und 120° schmelzende Säuregemisch in eine einheitliche Verbindung zu verwandeln, erhitzte man es mit einem Überschuß von Acetylchlorid 3 Stunden im Rohr auf 180°. Das so gewonnene *Anhydrid* der *1-Methyl-trimethylen-cis-1,2-dicarbonsäure*, ein farbloses Öl, siedete unter 11 mm Druck bei 126—127°.

$d_4^{21,2} = 1{,}2332$. — $d_4^{20} = 1{,}234$. — $n_\alpha = 1{,}46466$, $n_D = 1{,}46756$, $n_\beta = 1{,}47461$ bei 21,2°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4681$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_8O{<}O_2''$ (126,05)	27,05	27,17	0,41
Gef.	28,24	28,39	0,52
EM	+1,19	+1,22	+0,11
EΣ	+0,94	+0,97	+27%

Bei längerem Stehen an der Luft ging das Anhydrid in die *Säure* über. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz sie, in Einklang mit der Literaturangabe, bei 141—142,5°.

Die *zweite* Fraktion war ein wasserhelles Öl, das sich aber schon nach etwa 1 Stunde zu bräunen begann und allmählich in das Trimethylenderivat überging. Beim Erhitzen auf 190° vollzog sich diese Umwandlung stürmisch. Wie im allgemeinen Teil dargelegt wurde, ist der Körper ein Δ^1-Pyrazolin, und zwar der *3-Methyl-Δ^1-pyrazolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester* (I, 13).

0,2046 g Subst.: 24,9 ccm N (16°, 744 mm).

$C_8H_{12}O_4N_2$	Ber. N 14,0	Gef. N 13,8.

Mit *Phenylisocyanat* reagierte der Körper selbst bei monatelangem Stehen nicht. *Chlorameisensäureester* wirkte nach $^1/_2$ Stunde langsam ein, doch gelang es nicht aus der schließlich entstandenen Schmiere ein einheitliches Produkt zu isolieren.

Digitized by Google

Zur *Oxydation* gab man zu 5 g Ester in absolutem Äther die berechnete Menge Brom. Das ausgeschiedene, bräunliche Öl trennte man ab und kochte es 1 Stunde mit konz. Salzsäure. Nach dem Eindampfen der Lösung krystallisierte beim Abkühlen die bekannte 3(5)-*Methyl-pyrazol-4-carbonsäure*[1]) vom Schmelzp. 228° aus.

Um das Isopyrazolin in ein gewöhnliches Pyrazolin *umzulagern*, leitete man in eine absolut-ätherische Lösung der Δ^1-Verbindung (4 g) durch eine Capillare scharf getrockneten Chlorwasserstoff ein. Es schied sich ein anfangs schmieriges, aber bald krystallin werdendes Salz aus, das nach dem Absaugen und Waschen mit Äther ein schneeweißes, sehr hygroskopisches Pulver darstellte. Sein Schmelzpunkt lag bei etwa 120°. Die Ausbeute betrug 4,5 g.

0,1852 g Subst.: 7,6 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_{12}O_4N_2.HCl$ Ber. Cl 15,0 Gef. Cl 14,6.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung des Salzes versetzte man mit fester Pottasche, zog die in Freiheit gesetzte Base durch 3 maliges Schütteln mit Chloroform aus, verdampfte und rektifizierte im Vakuum. Der *5-Methyl-pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester* (I, 11) ging unter 20 mm Druck bei 172° über. Zähes, farbloses Öl, in den gebräuchlichen organischen Mitteln, außer Ligroin, leicht löslich.

0,2151 g Subst.: 0,3801 g CO_2, 0,1148 g H_2O.

$C_8H_{12}O_4N_2$ Ber. C 48,0 H 6,0 Gef. C 48,2 H 6,0.

Bei der Oxydation und nachfolgender Verseifung entstand gleichfalls die *3(5)-Methyl-pyrazol-4-carbonsäure.*

Mit Phenylisocyanat reagierte das Pyrazolin unter geringer Wärmeentwicklung. Nach etwa 2 Tagen war die anfangs dünnflüssige Mischung in eine zähe Masse verwandelt, doch gelang es nicht, aus ihr ein festes Produkt zu gewinnen.

Die *dritte* Fraktion war anfangs ein zähflüssiges, gelbes Öl, erstarrte aber bald. Aus niedrigsiedendem Petroläther schied sich der Körper, der *4-Methyl-pyrazolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester* (I, 6) in weißen Nädelchen aus, die bei 58—60° schmolzen. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich. An der Luft zersetzt sich die Substanz bald.

0,0942 g Subst.: 11,7 ccm N (16°, 744 mm).

$C_8H_{12}O_4N_2$ Ber. N 14,0 Gef. N 14,1.

Zur Überführung in einen *Harnstoff* erhitzte man äquimolekulare Mengen Ester und Phenylisocyanat im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100°. Das anfangs gelb gefärbte Gemisch entfärbte sich und wurde sehr zähflüssig; im Laufe von 4 Wochen erstarrte es zu

[1]) v. Pechmann u. Burkard, B. **33**, 3596 (1900).

Digitized by Google

einer harten Masse. Aus Alkohol prächtige, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 148—149°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Äther.

0,0993 g Subst.: 11,7 ccm N (20,5°, 748 mm).

$C_{15}H_{17}O_5N_3$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,2.

Als man den Ester vom Schmelzp. 58—60° mit Brom in ätherischer Lösung oxydierte und dann durch kochende Salzsäure verseifte, gewann man eine *Säure*, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 313° schmolz. Sie erwies sich bei der Analyse und Titration als zweibasisch und enthielt 1 Molekül Krystallwasser.

0,1692 g wasserhaltige Säure verbrauchten 17,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH. — 0,5458 g wasserhaltige Säure verloren bei 120° 0,0532 g Wasser.

$C_6H_6O_4N_2.H_2O$

Ber. Mol.-Gew. 188 H_2O 9,6 Gef. Mol.-Gew. 189 H_2O 9,7.

0,0828 g wasserfreie Säure: 12,2 ccm N (18°, 749 mm).

$C_6H_6O_4N_2$ Ber. N 16,5 Gef. N 16,7.

Ihrem Schmelzpunkt nach konnte die Substanz die *4-Methyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäure* (R) sein, die sich nach Wolff[1]) bei 308° zu bräunen beginnt und, rasch erhitzt, bei 315° zersetzt. Änliche Angaben macht Klages.[2]) Wir stellten daher die Säure auf dem von Klages gewiesenen Weg her und fanden, daß sie mit unserem Präparat identisch war.

Pyrocinchonsäure-dimethylester und Diazomethan.

Pyrocinchonsäure-anhydrid, das nach der vortrefflichen Vorschrift von E. Ott[3]) dargestellt worden war, wurde durch 60 stündiges Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure in den Dimethylester (Siedep.$_{17}$ 106°) verwandelt. Von diesem Ester gab man 13 g zu einer ätherischen Lösung von Diazomethan aus 13 ccm Nitroso-methylurethan. Die Kondensation war erst nach 2—3 Wochen vollendet. Das Reaktionsprodukt machte einen einheitlichen Eindruck und siedete unter 11 mm Druck völlig unzersetzt und scharf bei 149°. Es erstarrte zu einer schneeweißen Masse, die aus Ligroin umkrystallisiert werden konnte. Schmelzp. 49° bis 51°. Im allgemeinen leicht löslich.

---

[1]) A. 325, 183 (1902). [2]) B. 36, 1131 (1903).
[3]) B. 61, 2131 (1928).

Digitized by Google

0,1103 g Subst.: 0,2041 g CO_2, 0,0654 g H_2O. — 0,1143 g Subst.: 12,9 ccm N (18°, 757 mm).

$C_9H_{14}O_4N_2$	Ber.	C 50,4	H 6,6	N 13,1
	Gef.	„ 50,5	„ 6,6	„ 12,9.

Der Körper ist der *3,4-Dimethyl-Δ^1-pyrazolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester* (I,14).

Beim Vermischen mit *Phenyl-isocyanat* trat nicht die geringste Wärmeentwicklung auf, auch blieb die Konsistenz der Mischung eine Woche lang unverändert. Nach 10 Tagen schied sich jedoch eine geringe Menge von Krystallen aus, die bei 136—137° schmolzen und identisch waren mit dem aus dem Umlagerungsprodukt gewonnenen Harnstoff (vgl. unten).

Die Umlagerung des Isopyrazolins in ein gewöhnliches Pyrazolin erfolgte glatt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung. Das *Chlorhydrat* des *4,5-Dimethyl-pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-dimethylesters* (I,12) schied sich sofort krystallinisch ab und war, wie das oben beschriebene Salz, spielend leicht in Wasser löslich. Schmelzpunkt etwa 160°.

0,0885 g Subst.: 3,4 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_{14}O_4N_2.HCl$	Ber.	Cl 14,15	Gef. Cl 13,6.

Aus dem Salz wurde in der oben beschriebenen Weise die *Base* in Freiheit gesetzt. Sie blieb nach dem Verjagen des Chloroforms als feste Masse zurück und wurde aus Äther umkrystallisiert. Glitzernde Nädelchen vom Schmelzpunkt 71—73°. Im allgemeinen leicht löslich. Verändert sich allmählich beim Liegen an der Luft.

0,1168 g Subst.: 0,2168 g CO_2, 0,0677 g H_2O. — 0,1106 g Subst.: 12,4 ccm N (13°, 746 mm).

$C_9H_{14}O_4N_2$	Ber.	C 50,4	H 6,6	N 13,1
	Gef.	„ 50,6	„ 6,5	„ 12,9.

Beim Zusammengeben von Ester und Phenylisocyanat im molekularen Verhältnis trat eine geringe, aber deutlich wahrnehmbare Wärmeentwicklung ein. Nach 4—5 Stunden war das Ganze erstarrt. Der Harnstoff, das *1-Phenylcarbonamid* des Esters, krystallisiert aus

Digitized by Google

Alkohol in weißen Blättchen und schmilzt bei 136—137°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Äther.

0,0896 g Subst.: 10,0 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{16}H_{19}O_5N_3$ Ber. N 12,6 Gef. N 12,9.

Bei einem Versuch, das oben beschriebene Δ^1-Pyrazolin-derivat mit Brom zu *oxydieren*, schied sich das *bromwasserstoffsaure Salz* des isomeren Pyrazolins aus. Weißes Pulver, das bei etwa 180° schmilzt und sehr leicht in Wasser löslich ist.

0,1055 g Subst.: 3,55 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_{14}O_4N_2.HBr$ Ber. Br 27,1 Gef. Br 26,9.

Aus dem Filtrat ließ sich weder direkt, noch nach dem Kochen mit Salzsäure ein gut charakterisiertes Produkt fassen.

α-Methyl-zimtsäure-methylester und Diazomethan.

5 g Ester gab man zu einer ätherischen Lösung von Diazomethan aus 7 ccm Nitroso-methylurethan. Die Umsetzung trat sehr langsam ein und war erst nach 2 Wochen beendigt. Als man das Reaktionsprodukt im Vakuum zu destillieren versuchte, gingen die ersten Anteile unter 15 mm Druck zwischen 130° und 150° über, dann aber fand eine lebhafte Zersetzung statt. Um ein einheitliches Produkt zu gewinnen, erhitzte man das gesamte Destillat im offenen Gefäß auf 200°, bei welcher Temperatur eine stürmische Gasentwicklung einsetzte. Nunmehr ging alles unter 17 mm Druck konstant bei 134° über.

Das farblose Öl war stickstofffrei und gab bei der Verbrennung Werte, die annähernd auf einen Methyl-phenyl-trimethylen-carbonsäure-methylester stimmten.

0,1969 g Subst.: 0,5455 g CO_2, 0,1217 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_2$ Ber. C 75,8 H 7,4 Gef. C 75,6 H 6,9.

Die spektrochemische Untersuchung zeigte jedoch, daß der Körper in Wahrheit der *Methylester* einer *α,β-Dimethyl-zimtsäure* sein mußte.

$d_4^{2,2} = 1{,}0493$. — $d_4^{2^0} = 1{,}051$. — $n_\alpha = 1{,}52772$, $n_{He} = 1{,}53376$, $n_\beta = 1{,}54708$, $n_\gamma = 1{,}55969$ bei 22,2°. — $n_{He}^{2^0} = 1{,}5347$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O<O''|^-_4$ (190,11)	54,82	55,20	1,24	1,98
Gef.	55,77	56,30	1,70	2,79
E M	+0,95	+1,10	+0,46	+0,81
E Σ	+0,50	+0,58	+37 %	+41 %

Digitized by Google

Tabelle
Spektrochemisches

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	$t°$	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
1	Pyrazolin-3-carbonsäure-äthylester	$C_6H_{10}O<O''N^{I\,N}-N=C$	142,10	100,2	*1,0766*	*1,47731*	*1,48288*
2	4-Methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-methylester .	$C_6H_{10}O<O''N^{I\,N}-N=C$	142,10	56,6	*1,1156*	*1,49518*	*1,50105*
3	5-Methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-methylester .	$C_6H_{10}O<O''N^{I\,N}-N=C$	142,10	57,3	*1,1044*	*1,49094*	*1,49757*
4	4,5-Dimethyl-pyrazolin-3-carbonsäure-methylester	$C_7H_{12}O<O''N^{I\,N}-N=C$	156,12	21,4	1,0994	1,50046	1,50575
5	5-Methyl-pyrazolin-3, 4-dicarbonsäure-dimethylester	$C_8H_{12}O_2<O_2''N^{I\,N}-N=C$	200,12	68,4	*1,1628*	*4,47944*	*1,48415*
6	4-Methyl-pyrazolin-3, 4-dicarbonsäure-dimethylester	$C_8H_{12}O_2<O_2''N^{I\,N}-N=C$	200,12	65,8 56,7	*1,1980* *1,1987*	*1,48415* *1,48605*	*1,48910* *1,49065*
7	4-Phenyl-pyrazolin-3-carbonsäure-amylester	$C_{15}H_{20}O<O''N^{I\,N}-N=C\digamma_8$	260,18	21,6	1,0933	1,60810	1,61641
8	3-Phenyl-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester .	$C_{11}H_{12}O<O''N^{I\,N}-N=C$	204,12	17,5	1,1817	1,57188	1,57937
9	3-Methyl-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester .	$C_6H_{10}O<O''N^{I\,N}-N=C$	142,10	19,4	1,1400	1,47340	1,47660
10	1,3-Dimethyl-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester	$C_7H_{12}O<O''N^{II\,N}-N=C$	156,12	13,3	1,1594	1,49928	1,50353
11	5-Methyl-pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester	$C_8H_{12}O<O''N^{I\,N}-N=C$	200,12	20,0	1,2299	1,47594	1,47933
12	4,5-Dimethyl-pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester	$C_9H_{14}O_2<O_2''N^{I\,N}-N=C$	214,13	99,7	*1,1242*	*1,44618*	*1,44966*
13	5-Methyl-Δ^1-pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-dicarbonsäure-dimethylester	$C_8H_{12}O_2<O_2''N^{I\,N}-N=C$	200,12	13,4	1,2084	1,46185	1,46456
14	4,5-Dimethyl-Δ^1-pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester	$C_9H_{14}O_2<O_2''N^{I\,N}-N=C$	214,13	21,7 17,0	1,1978 1,1750	1,46167 1,46393	1,46508 1,46735

[1]) Das spektrometrische Beobachtungsmaterial ist in dieser Tabelle *Kursivdruck* gekennzeichnet.

Digitized by Google

II.[1])

Beobachtungsmaterial.

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		$E M_\alpha$	$E M_D$	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1,49799	—	34,94	*37,31*	35,14	*37,69*	0,70	*1,38*	1,15	—	*+2,37*	*+2,55*	*+0,68*	—	1
1,51762	—	34,94	*37,16*	35,14	*37,53*	0,70	*1,41*	1,15	—	+2,22	*+2,39*	*+0,71*	—	2
1,51207	—	34,94	*37,26*	35,14	*37,69*	0,70	*1,35*	1,15	—	+2,32	+2,55	*+0,65*	—	3
1,52053	—	39,54	41,80	39,76	42,17	0,77	1,41	1,27	—	+2,24	+2,41	+0,64	—	4
1,49657	—	45,78	*48,84*	46,03	*49,25*	0,86	*1,48*	1,42	—	*+3,06*	*+3,22*	*+0,62*	—	5
1,50129	—	45,78	*47,80*	46,03	*48,22*	0,86	*1,44*	1,42	—	*+2,02*	*+2,19*	*+0,58*	—	6
1,50285			*47,93*		*48,32*		*1,41*			*+2,15*	*+2,29*	*+0,55*		
1,63756	—	72,64	75,09	73,10	75,84	1,56	2,26	2,55	—	+2,45	+2,74	+0,70	—	7
1,59858	—	54,25	56,83	54,64	57,43	1,28	2,16	2,09	—	*+2,58*	*+2,79*	*+0,88*	—	8
1,48411	1,49089	34,94	34,99	35,14	35,20	0,70	0,68	1,15	1,10	+0,05	+0,05	−0,02	−0,05	9
—	—	39,70	39,56	39,94	39,84	0,79	—	1,35	—	−0,04	−0,10	—	—	10
1,48615	1,49263	45,78	45,89	46,03	46,17	0,86	0,84	1,42	1,37	+0,11	+0,14	−0,02	−0,05	11
1,45509	—	50,38	*50,81*	50,65	*51,15*	0,93	*0,88*	1,53	—	*+0,43*	*+0,50*	*−0,05*	—	12
1,47101	1,47655	45,78	45,52	46,03	45,75	0,86	0,77	1,42	1,24	−0,26	−0,28	−0,09	−0,18	13
1,47164	1,47778		45,92		46,21		0,85		1,37	+0,14	+0,18	−0,01	−0,05	
1,47349	—	50,38	50,28	50,65	50,60	0,93	0,89	1,53	—	−0,10	−0,05	−0,04	—	14

zusammengestellt. Werte bei höherer Temperatur sind wiederum durch

Digitized by Google

Für den *Äthylester* der *trans-α,β-Dimethyl-zimtsäure* sind seinerzeit folgende spezifische Exaltationen gefunden worden[1]):

$$E\,\Sigma_\alpha = +\,0{,}50, \quad E\,\Sigma_D = +\,0{,}55, \quad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +\,28\,\%.$$

In der Größenordnung stimmen beide Zahlenreihen überein; völlige Übereinstimmung war nicht zu erwarten, da der untersuchte Methylester vermutlich ein Gemisch von *cis-* und *trans-*Form war.

Als man zu einer wäßrig-acetonischen Lösung des Esters soda-alkalische Permanganatlösung tropfen ließ, schied sich sofort Braunstein ab.

Erwähnt sei noch, daß die von verschiedenen Autoren dargestellten Präparate des *Äthylesters* als gelblich oder ausgesprochen gelb bezeichnet werden, während unser Präparat des *Methylesters* wasserhell war.

---

[1]) A. **413**, 255 (1916).

(Abgeschlossen am 20. Mai 1929.)

Digitized by Google